

Über Xylenolsulfochloride und -sulfonylide¹

Von

Ernst Katscher

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie der Universität Wien

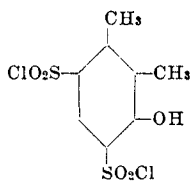
(Vorgelegt in der Sitzung am 19. Juli 1930)

Im Anschlusse an die von J. Pollak und E. Gebauer-Fülnegg ausgearbeitete Methode zur Darstellung von Polysulfochloriden aromatischer Phenole mit Hilfe von Chlorsulfonsäure wurde die Einwirkung dieses Agens auf fünf der sechs möglichen isomeren Xylenole sowie die Gesetzmäßigkeiten bei der Entstehung der Xylenolsulfochloride sowie Xylenolsulfonylide studiert. Auf Grund von noch unveröffentlichten Untersuchungen wurde ferner die Einwirkung einer äquimolekularen Lösung von Schwefeltrioxyd in Chlorsulfonsäure auf die oben erwähnten Xylenole einem Studium unterworfen.

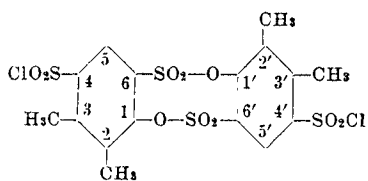
Das *vic. o-Xylenol* liefert bei der Einwirkung der zehnfachen Gewichtsmenge Chlorsulfonsäure bei Temperaturen zwischen -5° und $+150^{\circ}$ *o*-Xylenol-4,6-disulfochlorid und 2,3,2',3'-Tetramethyl-diphenyl-1,6,-1',6'-sulfonylid-4,4'-disulfochlorid in wechselnden Mengenverhältnissen; die Menge des entstehenden Sulfonylids nimmt bei höheren Reaktionstemperaturen auf Kosten des daneben entstehenden Xylenoldisulfochlorids zu. Im *vic. o*-Xylenoldisulfochlorid (I) wird den eingetretenen Sulfochloridgruppen die Stellung 4 und 6 zugeschrieben. Die Stellung 4, 5 bzw. 5, 6 für die Sulfochloridreste erscheint äußerst unwahrscheinlich, da bisher bei direkter Sulfurierung in keinem Falle eine aromatische *o*-Disulfosäure erhalten werden konnte. Auf Grund einer ähnlichen Überlegung wird von den beiden möglichen symmetrischen Formen für das *vic. o*-Xylenolsulfonyliddisulfochlorid derjenigen eines 2,3,2',3'-Tetramethyl-diphenyl-1,6,1',6'-sulfonylid-4,4'-disulfochlorid (II) der Vorzug gewährt. Für die Entstehung einer unsymmetrisch konstituierten Verbindung liegt bei dieser Reaktion, bei der die Affinitätskräfte der beteiligten Xylenolmoleküle sich in gleicher Weise betätigen können, kein Grund vor, so daß eine unsymmetrische Konstitution von vornherein ausgeschlossen wurde.

Zur näheren Charakterisierung des Disulfochlorids und des Sulfonyliddisulfochlorids dienen die entsprechenden Anilide.

¹ Gleichzeitig VI. Mitteilung über die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Phenole. Frühere Mitteilungen siehe Monatsh. Chem. 46, 1925, S. 333 u. 499; 47, 1926, S. 109 u. 537, sowie 49, 1928, S. 137, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 134, 1925, S. 333 u. 499; 135, 1926, S. 109 u. 537, sowie 137, 1928, S. 137.



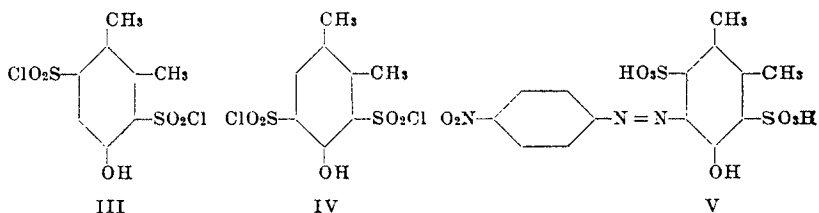
I



II

Asymmetrisches o-Xylenol (1, 2, 4) liefert bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure in einem Temperaturintervall von 15—110° nur ein Xylenoldisulfochlorid vom konstanten F.P. von 72°, aus dem ein Anilid erhalten werden konnte.

Unter Ausschluß der Annahme einer *o*-Stellung der beiden Sulfochloridreste kommen für die vorliegende Verbindung als Konstitutionsformeln nur diejenige eines 1,2-Dimethyl-4-oxybenzol-3,6-disulfochlorids (III) bzw. eines 1,2-Dimethyl-4-oxybenzol-3,5-disulfochlorids (IV) in Betracht. Durch Verseifen des Chlorids und Kuppeln der entsprechenden Säure mit diazotiertem *p*-Nitranilin bildet sich ein die tierische Faser anfärbender Azofarbstoff (V), dessen Entstehung nur im Falle einer Konstitution des Sulfochlorids nach der Formel III, in welcher die Stellung 5 unbesetzt geblieben ist, möglich erscheint. Zur Charakterisierung des Disulfochlorids dient auch sein Anilid.



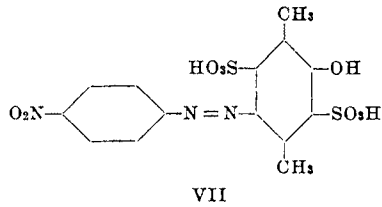
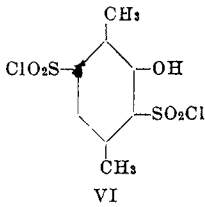
III

IV

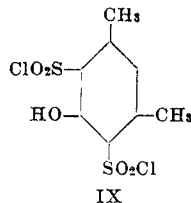
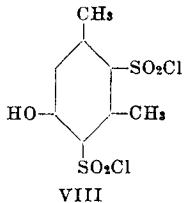
V

Aus *p*-Xylenol konnte bei der Einwirkung der zehnfachen Menge Chlorsulfonsäure bei Reaktionstemperaturen zwischen 15 und 150° in wechselnden Ausbeuten neben einem nicht näher untersuchten in konzentrierter Salzsäure schwer löslichen zerfließlichen Produkte ein *p*-Xylenoldisulfochlorid vom F.P. 58° gefaßt werden. Dahingegen entsteht auch bei diesen Reaktionen in keinem Falle ein Sulfonylid. Bei der bei 110 bzw. 150° durchgeführten Reaktion zwischen *p*-Xylenol und Chlorsulfonsäure entsteht neben dem Disulfochlorid (F. P. 58°) in sehr geringer Menge eine aus Äther mehrmals umkristallisierte, bei 104—105° schmelzende Verbindung. Aus Materialmangel (es standen für diese Untersuchungen insgesamt 10 g *p*-Xylenol zur Verfügung) konnte dieses Produkt nicht näher untersucht werden. Das Anilid des Disulfochlorids vom F. P. 58° dient zu seiner näheren Charakterisierung.

Durch Verseifung des Disulfochlorids mit doppeltnormaler wässriger Kalilauge in der Kälte und Kupplung mit diazotiertem *p*-Nitranilin konnte ein orangeroter saurer Azofarbstoff (VII) erhalten werden, dessen Farbsalz in Alkali unlöslich ist. Seine Entstehung scheint nur unter der Annahme möglich zu sein, daß der zur Hydroxylgruppe des Xylenols *p*-ständige Wasserstoff nicht substituiert ist, woraus sich die 3, 6-Stellung der Sulfochloridgruppen im *p*-Xylenoldisulfochlorid (VI) ergibt.



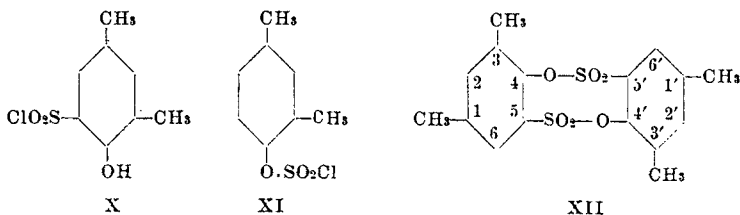
Das *symmetrische m*-Xylenol liefert bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure bei Temperaturen zwischen 15 und 110° in wechselnden Mengenverhältnissen die beiden möglichen symmetrischen *m*-Xylenoldisulfochloride (VIII u. IX) vom F.P. 89—91° bzw. 117—119°. Ein Sulfonylid konnte auch in diesem Falle nicht gefaßt werden. Bei der Einwirkung eines äquimolekularen Gemisches von Schwefeltrioxyd und Chlorsulfonsäure auf symmetrisches *m*-Xylenol entsteht als salzsäure- bzw. wasserunlösliches Produkt nur das symmetrische *m*-Xylenoldisulfochlorid vom F. P. 89—91°. Es zeigt sich, daß diese „rauchende“ Chlorsulfonsäure bei der Einwirkung auf Xylenole anders dirigierend wirkt als Chlorsulfonsäure. Diese Beobachtung steht in Übereinstimmung mit analogen in einer Reihe von noch nicht abgeschlossenen Untersuchungen auf ähnlichem Gebiete gemachten Beobachtungen. Sowohl beim asymmetrischen *o*- wie auch beim *p*-Xylenol wurden durch Einwirkung des oben beschriebenen Gemisches neue mit bloßer Chlorsulfonsäure nicht oder in sehr geringer Menge erhältliche Produkte gefaßt, deren Untersuchung noch fortgeführt wird.



Aus *asymmetrischem m*-Xylenol wird mit Chlorsulfonsäure ein *asymmetrisches m*-Xylenolmonosulfochlorid (X) neben einem 1, 3, 1', 3'-Tetramethyldiphenyl-4, 5, 4', 5'-sulfonylid (XII) erhalten. Unter der Annahme,

daß das asymmetrische *m*-Xylenolmonosulfochlorid ein Zwischenprodukt bei der Bildung des Sulfonylids darstellt, wäre die Stellung 5 für die Sulfochloridgruppe wahrscheinlich. Allerdings scheint sein F. P. von 93° außerordentlich hoch für ein kernsubstituiertes Monosulfochlorid zu sein. (Die F. P. der Disulfochloride der Xylenole liegen zwischen 58° u. 119°.) Ferner ist diese Verbindung ziemlich unbeständig und zerfließt innerhalb 14 Tagen fast vollständig zu einem farblosen Öl, unbeschadet ihrer Aufbewahrung in einem gut mit Kork verschlossenen Reagenzgläschen. Dieses Öl gibt mit Eisenchlorid die für das asymmetrische *m*-Xylenol typische Blaufärbung; die wässrige Lösung zeigt deutliche Schwefelsäurereaktion. Diese Beobachtung könnte vielleicht darauf hindeuten, daß an Stelle eines Monosulfochlorids ein Chlorsulfonsäureester des asymmetrischen *m*-Xylenols (XI) entstanden ist. Eine Entscheidung zwischen diesen beiden Annahmen wurde bisher noch nicht getroffen.

Da Sulfonylidbildung nur im Falle des *vic. o*-Xylenols und des asymmetrischen *m*-Xylenols (II und XII) beobachtet würde, während in allen übrigen Fällen keine Sulfonylide gefaßt werden konnten, so scheint es, daß die Neigung der Xylenole, bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure Sulfonylide zu bilden, aus sterischen Gründen stark abnimmt, sobald sich in *o*-Stellung zu der der Hydroxylgruppe benachbarten Sulfogruppe ein Substituent (Methylgruppe) befindet. Im Falle des asymmetrischen *m*-Xylenol-5-sulfochlorids bzw. des *vic. o*-Xylenol-4,6-disulfochlorids, welche beide Sulfonylide geben, ist die *o*-Stellung der der Hydroxylgruppe benachbarten Sulfogruppe unbesetzt.



Versuchsteil.

Mitbearbeitet von H. Lehr, A. Harnisch und L. Steinhart.

2 g *vic. o*-Xylenol werden in 20 g Chlorsulfonsäure portionenweise eingetragen, wobei unter Chlorwasserstoffentwicklung und schwacher Erwärmung Reaktion eintritt. Nach 24 Stunden wird das ausgeschiedene kristallisierte Produkt (a) (1.6 g) über einer Glassinternutsche abfiltriert. Aus der chlorsulfonsauren Lösung scheiden sich nach siebenstündigem

Stehen in einer flachen Schale weitere 1.15 g (b) aus. Das Filtrat wird in konzentrierter Salzsäure ausgegossen, wobei 0.8 g eines festen darin unlöslichen Produktes (c) erhalten werden.

Das Produkt (a) wird einmal mit Alkohol ausgekocht, mit siedendem Alkohol ausgewaschen (Ausbeute 0.8 g) und zeigt nach dieser Reinigung einen scharfen Zersetzungspunkt von 295°, ist schneeweiß, kristallinisch, in den meisten organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich und läßt sich aus Nitrobenzol umkristallisieren.

Die über Phosphorpentoxyd im Vakuum zur Gewichtskonstanz getrocknete Substanz ergibt bei der Analyse Werte, die in guter Übereinstimmung mit den für das 2,3,2',3'-Tetramethyldiphenyl-1,6,1',6'-sulfonylid-4,4'-disulfochlorid (II) berechneten stehen.

4.490 mg Substanz gaben 0.950 mg H₂O, 5.504 mg CO₂,
 5.978 mg " " " " 9.987 mg BaSO₄.
 Ber. für C₁₆H₁₄O₁₀S₄Cl₂: C 33.36, H 2.45, S 22.66%.
 Gef.: C 33.43, H 2.37, S 22.95%.

Das Produkt (b) wird mit siedendem Benzin (K. P. 30 bis 60°) ausgezogen, wobei 0.8 g Substanz in Lösung gehen und sich beim Eindunsten im Vakuum auf ein kleines Volumen in Form von weißen, gut ausgebildeten Kristallen zum größten Teil wieder ausscheiden. Die im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknete, zwischen 104 und 105° schmelzende Substanz ergibt bei der Analyse Werte, die in guter Übereinstimmung mit den für das 1-Oxy-2,3-dimethylbenzol-4,6-disulfochlorid (I) berechneten stehen.

4.544 mg Substanz gaben 1.146 mg H₂O, 5.046 mg CO₂,
 5.880 mg " " " " 5.290 mg AgCl.
 Ber. für C₈H₈O₃S₂Cl: C 30.09, H 2.57, Cl 22.22%.
 Gef.: C 30.29, H 2.82, Cl 22.26%.

Zu seiner Charakterisierung dient das 1-Oxy-2,3-dimethylbenzol-4,6-disulfanilid; aus 80%igem Alkohol umkristallisiert, zeigt es einen konstanten F. P. von 232°.

4.384 mg bei 100° z. Gew.-Konst. getr. Subst.: 2.030 mg H₂O, 8.900 mg CO₂,
 8.720 mg " 100° " " " " : 0.515 cm³ N (23°, 726.5 mm).
 Ber. für C₂₀H₂₀O₃N₂S₂: C 55.51, H 4.66, N 6.48%.
 Gef.: C 55.37, H 5.18, N 6.50%.

Der ungelöst gebliebene Rückstand wird dreimal mit Äther extrahiert. Nach diesen Operationen bleiben 0.15 g eines schwach grau gefärbten Produktes zurück, welches in Alkohol wie in den meisten Lösungsmitteln unlöslich ist, sich aus Nitrobenzol umkristallisieren läßt, einen unscharfen Zersetzungspunkt bei 270° zeigt und vermutlich mit dem weiter oben beschriebenen Sulfonyliddisulfochlorid identisch sein dürfte.

Zur näheren Charakterisierung des Sulfonyliddisulfochloro-

rids des vic. *o*-Xylenols werden 0.3 g dieser Verbindung in nitrobenzolischer Lösung in das Anilid verwandelt, welches nach dem Umkristallisieren aus 80%igem Alkohol und Trocknen zur Gewichtskonstanz bei 100° einen konstanten F. P. bei 273° zeigt und bei der Analyse Werte ergibt, die in Übereinstimmung mit den für das 4,4'-Disulfanilid des 2,3,2',3'-Tetramethyl-diphenyl-1,6,1'6'-sulfonylids berechneten stehen.

6.624 mg Substanz gaben 2.197 mg H₂O, 12.014 mg CO₂,
 8.449 mg " " " 0.3499 cm³ N (23°, 721.2 mm).
 Ber. für C₂₃H₂₆O₁₀S₄N₂: C 49.52, H 3.86, N 4.13%.
 Gef.: C 49.46, H 3.71, N 4.53%.

Bei der Behandlung von vic. *o*-Xylenol mit der zehnfachen Gewichtsmenge Chlorsulfonsäure bei einer Außentemperatur von -5° bis 0° während vier Stunden werden nur wasser- bzw. salzsäurelösliche Verbindungen erhalten.

2 g vic. *o*-Xylenol geben bei einer zweistündigen Einwirkung von 20 g Chlorsulfonsäure bei einer Außentemperatur von 110° 5.21 g wasserunlösliches Reaktionsprodukt, wovon 2.5 g Sulfonylid (vom Zersetzungspunkt 295°) und 2.1 g Disulfochlorid vom F. P. 104—105° gefaßt werden können.

5 g *asymmetrisches o*-Xylenol werden portionenweise in 50 g Chlorsulfonsäure eingetragen, wobei unter Grünfärbung und Salzsäureentwicklung Reaktion eintritt. Nach 24stündiger Einwirkungsdauer bei Zimmertemperatur wird in konzentrierter Salzsäure ausgegossen, wobei sich ein zähes Öl abscheidet, das erst nach zweitägigem Stehen vollständig erstarrt (Rohausbeute ca. 5 g). Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzin (K. P. 57—79°) werden weiße Blättchen vom F. P. 72° erhalten, die in Alkohol, Äther, Benzol leicht, in Benzin und Schwefelkohlenstoff schwer löslich sind und im Vakuum über Chlorkalzium zur Gewichtskonstanz gebracht bei der Analyse Werte ergeben, die mit den für das 1,2-Dimethyl-4-oxycenzoldisulfochlorid (III) berechneten übereinstimmen.

4.530 mg Substanz gaben 1.100 mg H₂O, 4.924 mg CO₂.
 Ber. für: C₈N₂O₅S₂Cl₂: C 30.08, H 2.53.
 Gef.: C 29.65, H 2.72.

1,2-Dimethyl-4-oxycenzol-disulfanilid, wie üblich bereitet, aus verdünntem Alkohol und aus Benzol umkristallisiert, konstanter F. P. 160°:

3.366 mg Substanz gaben 0.204 cm³ N (24°, 727 mm).
 Ber. für C₁₀H₂₀O₅N₂S₂: N 6.48%.
 Gef.: N 6.66%.

Die durch Verseifung mit doppeltnormaler Kalilauge aus dem *asymmetrischen o*-Xylenol-disulfochlorid entstandene

Sulfosäure kuppelt in neutraler wie auch in alkalischer Lösung mit diazotiertem *p*-Nitranilin. Es entsteht eine hellrot gefärbte Lösung, die tierische Faser anfärbt. Da für diesen sauren Azofarbstoff als Konstitutionsformel nur die Formel (V) in Betracht gezogen werden kann, ist gleichzeitig die Stellung der beiden Sulfogruppen in der Sulfosäure bzw. in dem Sulfochlorid (III) wahrscheinlich gemacht.

2 g *p*-Xylenol werden mit 20 g Chlorsulfonsäure 24 Stunden stehen gelassen, wobei sich 0.83 g eines kristallinischen Produktes abscheiden. Aus Benzin (K. P. 30—60°) zweimal umkristallisiert, zeigt es einen konstanten F. P. von 58° und gibt, im Vakuum über Phosphorpenoxyd bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, bei der Analyse Werte, die mit den für das 1,4-Dimethyl-2-oxycybenzol-3,6-disulfochlorid (VI) berechneten in Übereinstimmung stehen.

4.632 mg Substanz gaben 1.064 mg H₂O, 5.110 mg CO₂,
 4.320 mg " " 1.090 mg H₂O, 4.714 mg CO₂,
 5.946 mg " " 5.332 mg AgCl.
 Ber. für C₈H₈O₅Cl₂S₂: C 30.08, H 2.53, Cl 22.22%.
 Gef. C 30.09, 29.76; H 2.57, 2.82; Cl 22.18%.

Die abfiltrierte chlorsulfonsaure Lösung wird in konzentrierte Salzsäure ausgegossen, wobei sich 2.3 g eines festen Produktes abscheiden, welches nach dreimaligem Ausziehen mit siedendem Benzin (K. P. 30—60°) einen schwach violett gefärbten, zerfließlichen, in Wasser löslichen Rückstand zurückläßt. Die benzinischen Laugen ergeben, im Vakuum auf ein kleines Volumen eingengt, weitere 0.7 g des weißen, kristallisierten Sulfochlorides (F. P. 57°). Der schwach violett gefärbte Rückstand ist in Äther und Chloroform leicht löslich, äußerst schwer zur Kristallisation zu bringen und dürfte vermutlich eine Disulfosäure des *p*-Xylenols darstellen.

Das 1,4-Dimethyl-2-oxycybenzol-3,6-disulfanilid, aus Alkohol mit der doppelten Menge Wasser gefällt, kristallisiert in feinen Nadelchen aus und zeigt einen konstanten F. P. von 173°.

3.790 mg bei 100° getrocknete Substanz gaben 0.212 cm³ N (23°, 741 mm).
 Ber. für C₁₀H₂₀O₅N₂S₂: N 6.48.
 Gef.: N 6.29.

Bei Versuchen, die mit einem Teil *p*-Xylenol und 10 Teilen Chlorsulfonsäure bei Temperaturen von 110 bzw. 150° (Einwirkungsdauer 2 Stunden) angestellt wurden, wird neben 1.5 g *p*-Xylenoldisulfochlorid vom F. P. 57° und einem hygroskopischen Produkte eine aus Äther nach intensivem Kratzen an den Glaswänden zum Teil schön kristallisierende Verbindung er-

halten. Die von anhaftendem Öl befreiten Kristalle zeigen nach wiederholtem Umkristallisieren einen Schmelzpunkt von 104°.

Zur Ermittlung der Konstitution des *p*-Xylenoldisulfochlorids vom F. P. 58° wird dieses mit Hilfe doppeltnormaler Kalilauge durch kurzes Schütteln in der Kälte verseift und das so erhaltene Kaliumsalz der *p*-Xylenoldisulfosäure mit einer diazotierten Lösung von *p*-Nitranilin in neutraler Lösung gekuppelt. Es entsteht eine orangefarbene Lösung, die tierische Faser mit orangegelber Farbe anfärbt. Das Farbsalz läßt sich in Form orangegelber Blättchen mittels Kalilauge ausfällen. Da Phenole nur in *o*- bzw. *p*-Stellung mit diazotierten aromatischen Aminen kuppeln können, die *o*-Stellung bei einer Xylenoldisulfosäure, die durch direkte Sulfurierung des *p*-Xylenols entstanden ist, unbedingt besetzt sein muß, ergibt sich für den entstandenen Azofarbstoff die Formel einer 3,6-Disulfosäure des 2,5-Dimethyl-4-oxy-4'-nitroazobenzols (VII). Durch die Entstehung des Azofarbstoffes ist gleichzeitig die Konstitution der *p*-Xylenoldisulfosäure und weiterhin des *p*-Xylenoldisulfochlorids vom F. P. 58° (VI) wahrscheinlich gemacht.

10 g *symmetrisches m*-Xylenol werden allmählich unter Umschütteln in 100 g Chlorsulfonsäure unter schwacher Selbsterwärmung und lebhafter Chlorwasserstoffentwicklung eingetragen. Nach vierstündigem Stehen bei Zimmertemperatur wird in konzentrierte Salzsäure ausgegossen, wobei sich zirka 16½ g eines weißen festen Produktes ausscheiden, das nach dem Trocknen über Ätzkali und Phosphorpentoxyd mehrmals aus Benzin (K. P. 50—80°) umkristallisiert wird. Die so erhaltenen rosettenförmig angeordneten weißen Nadeln zeigen einen scharfen konstanten F. P. von 117—119° und geben nach dem Trocknen im Vakuum zur Gewichtskonstanz bei der Analyse Werte, die in guter Übereinstimmung mit den für das *symmetrische m*-Xylenol-disulfochlorid berechneten stehen.

4·335 mg Substanz gaben 0·995 mg H₂O, 4·870 mg CO₂,
 6·470 mg " " " 5·782 mg AgCl.
 Ber. für C₈H₈O₃Cl₂S₂: C 30·08, H 2·53, Cl 22·22.
 Gef.: C 30·64, H 2·57, Cl 22·11.

Aus den benzinischen Mutterlaugen scheiden sich bei weiterem Einengen Kristalle ab, die, neuerlich aus Benzin (K. P. 30—60°) umkristallisiert, einen konstanten Schmelzpunkt bei 89—91° aufweisen und mit dem *symmetrischen m*-Xylenoldisulfochlorid vom F. P. 117—119° eine Schmelzpunktsdepression von 8—10° ergeben.

10 g *symmetrisches m*-Xylenol werden langsam unter Wasserkühlung (zur Vermeidung der sonst auftretenden star-

ken Selbsterwärmung) in 100 g eines Gemisches von Chlorsulfonsäure und Schwefeltrioxyd, welches durch Auflösung von molaren Mengen polymerisierten Schwefeltrioxyds und Chlorsulfonsäure bei einer durch etwa drei Stunden eingehaltenen Temperatur von 60—70° hergestellt wird, eingetragen. Nach Beendigung der heftigen Reaktion wird das Gemisch bei Zimmertemperatur 24 Stunden stehen gelassen, hierauf in konzentrierte Salzsäure ausgegossen, wobei sich ein zunächst halbfestes, nach kurzer Zeit hart werdendes Produkt (getrocknet über Ätzkali und Phosphorpentoxyd im Vakuum 7 g) ausscheidet, das nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzin (K. P. 30—60°) einen konstanten F. P. von 89—91° zeigt, durch Mischschmelzpunkt mit der oben beschriebenen Verbindung vom gleichen F. P. identifiziert werden kann. Nach dem Trocknen im Vakuum zur Gewichtskonstanz ergibt diese Verbindung bei der Analyse Werte, die in guter Übereinstimmung mit den für ein symmetrisches *m*-Xylenol-disulfochlorid berechneten stehen.

4·264 mg Substanz gaben 1·116 mg H₂O, 4·690 mg CO₂,

5·910 mg „ „ „ 5·490 mg AgCl.

Ber. für C₈H₈O₂Cl₂S₂: C 30·08, H 2·53, Cl 22·22 %.

Gef.: C 30·00, H 2·93, Cl 22·98 %.

Bei Versuchen, die mit der zehnfachen Menge Chlorsulfonsäure und symmetrischem *m*-Xylenol in der Wärme angestellt wurden, konnte nur das Disulfochlorid vom F. P. 117°, welches in geringerer Ausbeute und stärker verunreinigt entstanden war, als salzsäureunlösliches Produkt gefaßt werden.

Das Disulfochlorid vom F. P. 117—119° ergibt ein Anilid vom F. P. 205—207°, dessen Reinigung durch mehrmaliges Auskochen mit verdünnter Salzsäure, dreimaliges Umkristallisieren aus 80%igem Alkohol und einmaliges Umkristallisieren aus Benzol durchgeführt wurde. Aus dem Disulfochlorid vom F. P. 89—91° wurde neben geringen Mengen desselben Disulfanilids als Hauptprodukt ein Anilid vom F. P. 160—161° nach einer gleichen Behandlungsweise erhalten. Es scheint, daß dieses Disulfochlorid, obwohl es wiederholt umkristallisiert worden war, noch immer ein Gemenge oder vielleicht eine Doppelverbindung der beiden möglichen isomeren Disulfochloride darstellt, die sich vom symmetrischen *m*-Xylenol ableiten lassen.

Asymmetrisches m-Xylenol (5 g) liefert bei der Einwirkung von 50 g Chlorsulfonsäure bei Zimmertemperatur und einer Einwirkungsdauer von 24 Stunden ein rotviolett gefärbtes Reaktionsgemisch. Nach dem Ausgießen in konz. Salzsäure scheidet sich ein schwach braun gefärbtes, nach eintägigem Stehen zu einem festen Kuchen erstarrendes Öl aus neben fast farblosen nadelförmigen Kristallen, die sich aus der

milchig getrübbten salzsauren Lösung absondern (Rohausbeute an Kuchen und Nadeln 9.5 g).

Da in Vorversuchen festgestellt wurde, daß der Kuchen sowie die ausgeschiedenen Nadeln dieselben Verbindungen enthalten, wird von einer Trennung der beiden Produkte Abstand genommen. Nach dem Umkristallisieren aus Benzin (K. P. 30 bis 60°), in welchem die Hauptmenge verhältnismäßig leicht löslich ist, erhält man stark lichtbrechende, in allen Regenbogenfarben glitzernde, langgestreckte Prismen, die einen konstanten F. P. von 93—95° zeigen, neben einer minimalen Menge von mikroskopisch kleinen punktförmigen, an den Wandlungen des Gefäßes haftenden Kriställchen, die einen unscharfen Zersetzungspunkt zwischen 240 und 270° aufweisen. Die Analyse der Verbindung vom F. P. 93—95° ergibt Werte, die mit den für ein 1,3-Dimethyl-4-oxybenzol-5-sulfochlorid berechneten übereinstimmen.

4.576 mg Substanz gaben 2.040 mg H₂O, 7.310 mg CO₂,

5.960 mg " " " 3.930 mg AgCl.

Ber. für C₈H₈O₃ClS: C 43.52, H 4.11, Cl 16.07.

Gef.: C 43.57, H 4.99, Cl 16.31.

Der in Benzin unlösliche, zweimal mit Alkohol ausgekochte Anteil wird aus Nitrobenzol, welches bis höchstens 120° erwärmt wird, umkristallisiert. Hierbei scheiden sich gut entwickelte, blättchenförmige weiße Kristalle aus, deren Zersetzungspunkt über 300° liegt. Die Analyse des mit Benzin gewaschenen, bei 100° im Vakuum zur Gewichtskonstanz getrockneten Produktes ergibt Werte, die mit den für das 1,3-1',3'-Tetramethyl-diphenyl-4,5-4',5'-sulfonylid (XII) in guter Übereinstimmung stehen.

4.320 mg Substanz gaben 1.790 mg H₂O, 8.254 mg CO₂.

Ber. für C₁₈H₁₆O₈S₂: C 52.15, H 4.38%.

Gef.: C 52.11, H 4.64%.

Das Monosulfochlorid des asymm. *m*-Xylenols zerfließt nach vierzehntägigem Stehen in einem mit Kork gut verschlossenen Reagenzglaschen vollständig zu einem farblosen Öl, das wasserlöslich ist, mit Eisenchlorid die für dieses Xylenol typische Blaufärbung ergibt und in dessen wässriger Lösung freie Schwefelsäure nachgewiesen werden kann. Diese Beobachtung spricht dafür, daß in der vorliegenden Verbindung möglicherweise gar kein Monosulfochlorid (bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Phenole konnten bisher nur Di- und Polysulfochloride, in keinem Falle aber ein Monosulfochlorid gefaßt werden), sondern ein Chlorsulfonsäureester des asymm. *m*-Xylenols vorliegt. Durch weitere Untersuchungen soll die genaue Konstitution dieser Verbindung ermittelt werden.