

# Über Derivate des symmetrischen und asymmetrischen *m*-Xylenols

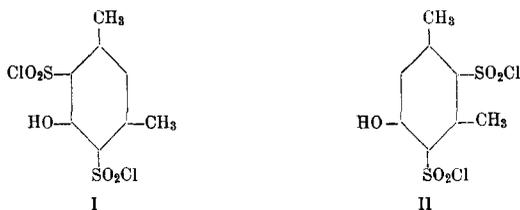
Von

ERNST KATSCHER und HANINA LEHR

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Mai 1934)

Das symm. *m*-Xylenoldisulfochlorid vom Schmelzpunkt 117 bis 119°<sup>1</sup>, welchem a priori die Formeln I und II



zukommen können, wurde sowohl nach dem Verfahren von R. ANSCHÜTZ<sup>2</sup> zwecks Sulfonylidbildung mit Chlorsulfonsäure bzw. Ammoniak oder anderen Chlorwasserstoff entziehenden Basen, wie Diäthylamin, Pyridin usw., als auch nach dem von Th. ZINCKE und R. BRUNE<sup>3</sup> in Azetonlösung mit Natriumazetat behandelt. Im Gegensatz zur ANSCHÜTZSCHEN Methode gestattet dieses Verfahren bekanntlich nicht bloß eine Kondensation unter Chlorwasserstoffaustritt zwischen benachbarten OH- und SO<sub>2</sub>Cl-Gruppen (Sulfonylidbildung) herbeizuführen, sondern auch bei *p*-Stellung derselben (Bildung polymerer Sulfochinone). Da nur die Methode von ZINCKE und BRUNE zum Ziele führte, kann angenommen werden, daß im vorliegenden Falle ein polymeres Sulfochinon entstanden ist und weiterhin, daß eine Sulfochloridgruppe in *p*-Stellung zum Hydroxyl steht, dem Xylenoldisulfochlorid folglich die Formel II zukommen dürfte.

Bei der Einwirkung von Perhydrol und konz. Salzsäure auf symm. *m*-Xylenol bzw. auf das mit verdünnter Kali- oder Natronlauge verseifte symm. *m*-Xylenoldisulfochlorid vom F. P. 117 bis

<sup>1</sup> Monatsh. Chem. 56, 1930, S. 381, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 139, 1930, S. 617.

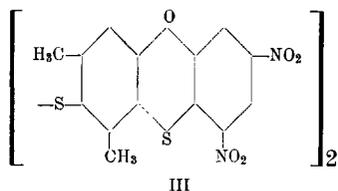
<sup>2</sup> Liebigs Ann. 415, 1918, S. 64.

<sup>3</sup> Ber. D. ch. G. 41, 1908, S. 903.

119° wurde das Trichlorxylenol vom F. P. 175° erhalten. Als Zwischenprodukt konnte aus dem verseiften Disulfochlorid das Alkalisalz einer Dichlorxylenolmonosulfosäure gefaßt werden.

Zur Prüfung der Frage, ob das durch Einwirkung von Chlorsulfonsäure entstandene, bei 93° schmelzende Derivat des asymm. *m*-Xylenols tatsächlich ein asymm. *m*-Xylenolsulfochlorid  $[C_6H_2(CH_3)_2(OH)SO_2Cl]$  und nicht, wie zunächst als möglich hingestellt wurde, ein Schwefelsäurechloridester ist, wurde unter anderem die Einwirkung von Diazomethan auf das Anilid vorgenommen. Hierbei entstand überraschenderweise eine Verbindung, in der nur ein Methylrest, u. zw. in der Sulfanilidgruppe enthalten war. Diese Verbindung gab eine positive Eisenchloridreaktion. Während diese Erscheinung sich eventuell auch durch eine besonders leichte Verseifbarkeit eines Schwefelsäurechloridesters erklären ließe, beweist die Darstellung eines Azetylderivates des asymm. *m*-Xylenolmonosulfochlorides, das durch ein Anilid charakterisiert werden konnte, die angenommene Formel.

Sowohl das symm. *m*-Xylenoldisulfochlorid vom F. P. 117 bis 119° als auch das asymm. *m*-Xylenolmonosulfochlorid wurden reduziert und die Reduktionsprodukte durch verschiedene Derivate näher charakterisiert. Von den Derivaten des 2,4-Dimerkapto-1,3-dimethyl-5-oxybenzols soll hier nur auf das Pikrylderivat hingewiesen werden, welches nach der Vorschrift von F. MAUTHNER<sup>4</sup> in ein Phenoxthinderivat (III) übergeführt werden konnte.



Die zur Hydroxylgruppe *p*-ständige, durch den Pikrylrest substituierte Merkapto-Gruppe ging bei der Phenoxthinbildung unter Abspaltung des Pikrylrestes in die Disulfid-Gruppe über. Dieses Phenoxthindisulfid verhält sich ganz analog wie das von J. POLLAK und E. RIESZ<sup>5</sup> erstmalig dargestellte Phenoxthindisulfid des Dimerkapto-*m*-kresols.

<sup>4</sup> Ber. D. ch. G. 38, 1905, S. 1411; 39, 1906, S. 1340.

<sup>5</sup> Monatsh. Chem. 50, 1928, S. 251, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 137, 1928, S. 727.

Das asymm. *m*-Xylenolmonosulfochlorid ergab bei der Reduktion in sehr guter Ausbeute das gut kristallisierte 5-Merkapto-1, 3-dimethyl-4-oxybenzol, das durch einige Derivate näher charakterisiert wurde. Bei der Kondensation des Mercaptans mit Monochloressigsäure entstanden, je nachdem die Menge der verwendeten Chloressigsäure variiert wurde, sowohl das 5-Karboxymethylmerkapto-1, 3-dimethyl-4-oxybenzol, als auch das 5-Karboxymethylmerkapto-4-karboxymethyloxy-1, 3-dimethylbenzol. Eine Kondensation von Hydroxylgruppen mit Monochloressigsäure konnten bereits C. A. BISCHOFF und E. FRÖHLICH<sup>6</sup> im Falle des Hydrochinons feststellen. Die Monothioglykolsäure des asymm. Merkaptoxylenols ging beim Behandeln mit Chlorsulfonsäure in einen dunkelvioletten Thioindigo über.

### 1. Derivate des symm. *m*-Xylenols.

Beim Versetzen der benzolischen Lösung von 1 g symm. *m*-Xylenoldisulfochlorid<sup>1</sup> (Schmp. 117—119°) mit 2 g frisch destilliertem Anilin schied sich nach mehrstündigem Stehen ein weißer Niederschlag ab, der nach dem Auskochen mit verdünnter Salzsäure mehrmals aus verdünntem Alkohol und schließlich aus Benzol umgelöst den konstanten Schmp. bei 205 bis 207° zeigte.

Die Analyse der vakuumtrockenen Verbindung wies auf das Vorliegen eines *m*-Xylenoldisulfanilids hin.

4·510 mg Substanz gaben 9·110 mg CO<sub>2</sub> und 1·916 mg H<sub>2</sub>O

5·238 mg „ „ 0·284 cm<sup>3</sup> N (26°, 740 mm)

6·275 mg „ „ 0·3724 cm<sup>3</sup> N (23·5°, 723·3 mm).

Ber. für C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>: C 55·51, H 4·66, N 6·48%.

Gef.: C 55·09, H 4·75, N 6·03, 6·55%.

Wurde in die ätherische Lösung von 1 g symm. *m*-Xylenoldisulfochlorid (Schmp. 117—119°) trockenes Ammoniakgas eingeleitet, so schied sich sofort unter Erwärmung und Gelbfärbung des Äthers ein weißes, nicht ganz festes Produkt aus, das nach Kochen mit Benzol fest wurde und aus Wasser in kleinen, glänzenden Blättchen kristallisierte, deren konstanter Schmp. bei 206—208° lag.

Die Analyse der vakuumtrockenen Verbindung wies auf das Vorliegen eines *m*-Xylenoldisulfamids hin.

4·649 mg Substanz gaben 0·432 cm<sup>3</sup> N (20°, 740 mm).

Ber. für C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>: N 10·00%.

Gef.: N 10·54%.

Ein Sulfonylid konnte aus dem symm. *m*-Xylenol weder mit Chlorsulfonsäure, wie es J. POLLAK und E. GEBAUER-FÜLNEGG<sup>7</sup> bei den Kresolen

<sup>6</sup> Ber. D. ch. G. 40, 1907, S. 2790.

<sup>7</sup> Monatsh. Chem. 46, 1925, S. 383, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 134, 1925, S. 383.

gelang, noch nach der Vorschrift von R. ANSCHÜTZ<sup>8</sup> mit Ammoniak oder Diäthylamin erhalten werden.

Wurden nach Th. ZINCKE und R. BRUNE<sup>9</sup> 5 g symm. *m*-Xylenoldisulfochlorid (Schmp. 117—119°) in 20 cm<sup>3</sup> Azeton gelöst und mit 14 cm<sup>3</sup> einer 20%igen Natriumazetatlösung versetzt, so trat vorübergehende intensive Gelbfärbung auf und nach zwölfstündigem Stehen fiel ein feiner, kristallinischer Niederschlag aus. Nach gutem Waschen mit Wasser verblieb eine in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln schwer lösliche Substanz, die sich aus Nitrobenzol in weißen, mikroskopisch kleinen Kristallen ausschied, deren Zersetzungspunkt über 300° lag.

Die Analyse der vakuumtrockenen Verbindung wies auf das Vorliegen eines *1,3-Dimethylbenzol-2,5-sulfochinon-4-sulfochlorids* hin.

4·634 mg Substanz gaben 5·748 mg CO<sub>2</sub> und 1·260 mg H<sub>2</sub>O

4·604 mg „ „ 7·990 mg BaSO<sub>4</sub>.

Ber. für C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>5</sub>ClS<sub>2</sub>: C 33·96, H 2·50, S 22·69 %.

Gef.: C 33·83, H 3·04, S 23·84 %.

Das bei der Einwirkung von 100 g Chlorsulfonsäure auf 10 g symm. *m*-Xylenol, nachherigem Eingießen in konz. Salzsäure und Absaugen des entstandenen rohen *m*-Xylenoldisulfochlorids verbleibende Filtrat scheidet zuerst 1 g unangegriffenes symm. *m*-Xylenol ab. Die klare Mutterlauge desselben ebenso wie eine Aufschlammung von symm. *m*-Xylenol in konz. Salzsäure gaben, unter Eiskühlung tropfenweise mit 30%igem Wasserstoff-superoxyd versetzt, einen gelben flockigen Niederschlag, der an Menge zunahm, bis dann eine Gasentwicklung auftrat. In diesem Zeitpunkt mußte rasch filtriert und mit Wasser gewaschen werden, da sonst das entstehende Chlorgas den Niederschlag zum Großteil wieder in Lösung brachte. Der Niederschlag gab dann, aus Benzin (Kp. 20—30°) umkristallisiert, dünne, gelbe Nadeln vom konst. Schmp. 175—177°.

Die Analyse der vakuumtrockenen Verbindung wies auf das Vorliegen eines *Trichlor-m-xylenols* hin.

4·334 mg Substanz gaben 6·716 mg CO<sub>2</sub> und 1·326 mg H<sub>2</sub>O

5·600 mg „ „ 10·730 mg AgCl.

Ber. für C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>OCl<sub>3</sub>: C 42·58, H 3·13, Cl 47·19.

Gef.: C 42·26, H 3·42, Cl 47·40 %.

<sup>8</sup> Liebigs Ann. 415, 1918, S. 64.

<sup>9</sup> Ber. D. ch. G. 41, 1908, S. 903.

Wurden 2 g symm. *m*-Xylenoldisulfochlorid (Schmp. 117—119°) mit Kalilauge verseift, dann mit konz. Salzsäure stark angesäuert und die gut gekühlte Lösung mit der berechneten Menge 30%igen Perhydrols versetzt, so trat eine dichte, gelblich-weiße Fällung auf, die bei beginnender Gasentwicklung filtriert und gewaschen wurde. Ein geringer Teil derselben konnte nach dem Umkristallisieren aus Benzin (Kp. 20—30°) durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt mit dem soeben besprochenen Trichlorxylenol (Schmp. 175 bis 177°) identifiziert werden. Die Hauptmenge des Reaktionsproduktes konnte am besten aus Eisessig umkristallisiert werden, wobei kleine, glänzende, schwach gelb gefärbte Blättchen erhalten wurden, die sich über 300° zersetzten und einen beträchtlichen Kaliumgehalt aufwiesen.

Die Analyse der vakuumtrockenen Verbindung wies auf das Vorliegen eines *Kaliumsalzes* einer *Dichlorxylenolmonosulfosäure* hin.

4·670 mg Substanz gaben 5·300 mg CO<sub>2</sub> und 1·090 mg H<sub>2</sub>O  
 4·516 mg „ „ 5·121 mg CO<sub>2</sub> „ 1·014 mg H<sub>2</sub>O  
 6·420 mg „ „ 5·940 mg AgCl  
 4·900 mg „ „ 1·516 mg K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Ber. für C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>SK: C 31·05, H 2·28, Cl 22·94, K 12·65%.  
 Gef.: C 30·95, 30·93; H 2·61, 2·51; Cl 22·89; K 13·88%.

5 g symm. *m*-Xylenoldisulfochlorid vom Schmp. 117—119° wurden in Eisessiglösung mit 10 g Zinkstaub versetzt und unter Erwärmen die auf das Zink berechnete Menge konz. Salzsäure tropfenweise dazugegeben. Nach 3—4 Stunden wurde filtriert, mit Äther versetzt und durch Zugabe einer reichlichen Wassermenge die ätherische Lösung des Merkaptans zur Abscheidung gebracht. Die ätherische Lösung hinterließ neben geringen Mengen eines gelben Öles zirka 2 g weißer Kristalle, die den typischen Merkaptangeruch aufwiesen und in alkoholischer Lösung mit Bleiazetat versetzt eine reichliche Fällung von Bleimerkaptid ergaben. Aus Benzin (Kp. 30—60°) wurden gut ausgebildete, längliche Prismen erhalten, deren konstanter Schmp. bei 75° lag.

Die Analyse der vakuumtrockenen Verbindung wies auf das Vorliegen eines 2,4-Dimerkapto-1,3,5-xylenols hin.

4·630 mg Substanz gaben 8·818 mg CO<sub>2</sub> und 2·162 mg H<sub>2</sub>O  
 6·931 mg „ „ 17·372 mg BaSO<sub>4</sub>.

Ber. für C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>OS<sub>2</sub>: C 51·55, H 5·41, S 34·44%.  
 Gef.: C 51·94, H 5·22, S 34·42%.

2 g Dimerkapto-xylenol wurden in 50 cm<sup>3</sup> 10%iger Kalilauge gelöst, filtriert, mit der berechneten Menge Benzoylchlorid versetzt und 3—4 Stunden auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Es schied sich ein weißes, festes Produkt aus, das nach dem Digerieren mit heißer Kalilauge aus Alkohol

umkristallisiert, kleine, glänzende Blättchen vom konstanten Schmp. 160 bis 161° lieferte. Die Eisenchloridreaktion verlief negativ.

Die Analyse der vakuumtrockenen Verbindung wies auf das Vorliegen eines *Tribenzoylderivats des Dimerkapto-m-xylenols* hin.

5·000 mg Substanz gaben 12·770 mg CO<sub>2</sub> und 2·156 mg H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>: C 69·84, H 4·45%.

Gef.: C 69·65, H 4·82%.

2 g Dimerkapto-xylenol wurden in 100 cm<sup>3</sup> Alkohol gelöst, mit der berechneten Menge Pikrylchlorid, das ebenfalls in Alkohol gelöst war, vereinigt und 6—8 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Es schied sich ein rotbraunes Pulver aus, das aus einem Benzol-Benzingemisch umkristallisiert, derbe, orangerote Kristalle lieferte, deren Schmp. bei 237—238° lag. Die Eisenchloridreaktion verlief positiv.

Die Analyse der vakuumtrockenen Verbindung wies auf das Vorliegen eines *Dipikrylderivats des Dimerkapto-m-xylenols* hin.

4·649 mg Substanz gaben 0·569 cm<sup>3</sup> N (22°, 754 mm).

Ber. für C<sub>26</sub>H<sub>12</sub>O<sub>13</sub>N<sub>6</sub>S<sub>2</sub>: N 13·82%.

Gef.: N 14·05%.

2 g Dimerkapto-xylenol wurden in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Pikrylchlorid und einer die vierfach molare Menge Ätzkali enthaltenden alkoholischen Lauge versetzt, wobei sogleich ein rotbrauner Niederschlag ausfiel. Nach 3—4stündigem Erhitzen wurde der Niederschlag filtriert, mit Wasser ausgekocht und aus Azeton umkristallisiert. Man erhielt derbe dunkelrote Kristalle, deren Schmp. bei 255—257° lag und die bei weiterem Erhitzen verpufften. Der Versuch, sie mit Schwefelnatrium und Alkali in Lösung zu bringen, verlief positiv, was auf das Vorhandensein einer Disulfidgruppe hinwies. Baumwolle wurde in schwachen rotbraunen Tönen angefärbt.

Die Analyse der vakuumtrockenen Verbindung wies auf das Vorliegen eines *Disulfids des 2,4-Dinitro-5,7-dimethyl-dibenzophenoxthin-6-merkaptans (III)* hin.

7·327 mg Substanz gaben 13·038 mg CO<sub>2</sub> und 1·883 mg H<sub>2</sub>O

7·100 mg „ „ 12·627 mg CO<sub>2</sub> und 1·787 mg H<sub>2</sub>O

5·050 mg „ „ 0·373 cm<sup>3</sup> N (20°, 742 mm).

Ber. für C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>: C 48·11, H 2·60, N 8·02%.

Gef.: C 48·53, 48·50; H 2·88, 2·82; N 8·40%.

2 g Dimerkapto-xylenol wurden mit der berechneten Menge Kalilauge gelöst, mit einer durch Soda neutralisierten, möglichst konzentrierten, wässrigen Lösung der berechneten Menge Monochloressigsäure versetzt und 3—4 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten wurde angesäuert, wobei sich ein halbfestes Produkt ausschied, während die Flüssigkeit milchig getrübt war. Nach mehrtägigem Stehen klärte sich die Lösung unter Kristallabscheidung. Die braun gefärbte Kristallmasse ergab, aus Wasser mehrmals umkristallisiert, farblose, dünne, stark glänzende Nadeln vom konstanten Schmp. 151°. Die Eisenchloridreaktion verlief positiv.

Die Analyse der vakuumtrockenen Verbindung wies auf das Vorliegen eines *Di-(karboxymethylmerkpto)-m-xylenols* hin.

4·655 mg Substanz gaben 8·165 mg CO<sub>2</sub> und 2·180 mg H<sub>2</sub>O

5·709 mg „ „ 9·194 mg BaSO<sub>4</sub>.

Ber. für C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>S<sub>2</sub>: C 47·64, H 4·67, S 21·22%.

Gef.: C 47·84, H 5·24, S 22·12%.

5 g symm. *m*-Xylenoldisulfochlorid wurden zwecks reduzierender Azetylierung mit 150 g Eisessig, 50 g Essigsäureanhydrid, 30 g Zinkstaub und 30 g entwässertem Natriumazetat 5–6 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde in Wasser ausgegossen. Die milchig getrübbte Lösung klärte sich nach einigen Tagen, wobei sich beträchtliche Mengen einer kristallisierten Substanz ausschieden, die aus Benzin (Kp. 60–80°) in kleinen, glänzenden Blättchen vom Schmp. 124–125° kristallisierte. Die Eisenchloridreaktion war negativ.

Die Analyse der vakuumtrockenen Verbindung wies auf das Vorliegen eines *Triazetylderivats des Dimerkupto-m-xylenols* hin.

4·902 mg Substanz gaben 9·732 mg CO<sub>2</sub> und 2·260 mg H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>: C 53·80, H 5·17%.

Gef.: C 54·14, H 5·20%.

Wurde Dimerkupto-xylenol mit Essigsäureanhydrid azetyliert, so erhielt man gleichfalls kleine glänzende Blättchen vom Schmp. 124–125°, die durch den Mischschmelzpunkt und die Analyse mit dem oben erwähnten Produkt identifiziert wurden.

5·050 mg Substanz gaben 10·045 mg CO<sub>2</sub> und 2·392 mg H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>: C 53·80, H 5·17%.

Gef.: C 54·25, H 5·30%.

## 2. Derivate des asymm. *m*-Xylenols.

Bei der Einwirkung von „rauchender“ Chlorsulfosäure erhält man die gleichen Produkte, die bereits anlässlich des Studiums der Einwirkung von Chlorsulfosäure<sup>10</sup> erhalten wurden, jedoch in schlechterer Ausbeute.

5 g asymm. *m*-Xylenol-monosulfochlorid gaben, in benzolischer Lösung mit der berechneten Menge Anilin versetzt, nach einigem Stehen ein in verdünnter Salzsäure lösliches, weißes Produkt, dessen benzolisches Filtrat, mit Benzin versetzt, ein Öl abschied. Dieses gab nach längerem Stehen, in verdünntem Alkohol gelöst, glänzende Blättchen vom konstanten Schmp. 142–143°.

Die Analyse der vakuumtrockenen Verbindung wies auf das Vorliegen eines *m*-Xylenol-monosulfanilids hin.

<sup>10</sup> Monatsh. Chem. 56, 1930, S. 389, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 139, 1930, S. 625.

5·004 mg Substanz gaben 11·030 mg CO<sub>2</sub> und 2·636 mg H<sub>2</sub>O

4·131 mg „ „ 0·209 cm<sup>3</sup> N (27°, 739 mm).

Ber. für C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>NS: C 60·61, H 5·46, N 5·05%.

Gef.: C 60·12, H 5·89, N 5·60%.

2 g asymm. *m*-Xylenol-monosulfanilid wurden in ätherischer Lösung mit Diazomethan methyliert. Nach Abdunsten des Äthers verblieb eine farblose, glasige Masse, die aus Benzin (Kp. 80—90°) in kleinen, glänzenden Prismen vom Schmp. 111—112° kristallisierte und eine positive Eisenchloridreaktion zeigte.

Die Analyse der vakuumtrockenen Verbindung wies auf das Vorliegen eines asymm. *m*-Xylenol-sulfomethylanilids hin.

4·776 mg Substanz gaben 10·920 mg CO<sub>2</sub> und 2·486 mg H<sub>2</sub>O

3·737 mg „ „ 2·939 mg AgJ (aus NCH<sub>3</sub>)<sup>11</sup>.

Ber. für C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>NS: C 61·81, H 5·89, CH<sub>3</sub> an N 5·16%.

Gef.: C 62·36, H 5·82, CH<sub>3</sub> an N 5·03%.

Überraschenderweise war die Hydroxylgruppe nicht methyliert worden.

Wurden 2 g asymm. *m*-Xylenol-monosulfochlorid in Essigsäureanhydrid gelöst und 2—3 Stunden zum Sieden erhitzt, so schied sich nach Ausgießen in Wasser ein festes Produkt aus, das nach Umkristallisieren aus Benzin (Kp. 30—60°) in weißen Kristallrosetten erhalten wurde, deren konstanter Schmp. bei 62° lag.

Die Analyse der vakuumtrockenen Verbindung, deren alkoholische Lösung mit Eisenchlorid keine Färbung zeigte, wies auf das Vorliegen eines *Azetylderivats* des asymm. *m*-Xylenolmonosulfochlorids (*1, 3-Dimethyl-4-azetoxybenzol-5-sulfochlorid*) hin.

4·590 mg Substanz gaben 7·742 mg CO<sub>2</sub> und 1·831 mg H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>ClS: C 45·69, H 4·22%.

Gef.: C 46·00, H 4·46%.

0·5 g des azetylierten asymm. *m*-Xylenol-monosulfochlorids wurden in benzolischer Lösung mit der theoretischen Menge Anilin versetzt, worauf sich alsbald ein weißer Niederschlag abschied, der beim Digerieren mit verd. Salzsäure zum Großteil in Lösung ging. Mit Petroläther wurde aus dem Filtrat ein amorpher Niederschlag gefällt, der in verd. Salzsäure unlöslich war und mit dem oben beschriebenen, ungelöst gebliebenen Anteil vereinigt wurde. Nach Umkristallisieren aus Benzin (Kp. 80—90°) wurden weiße

<sup>11</sup> Die OCH<sub>3</sub>-Bestimmung verlief negativ.

Blättchen vom Schmp.  $105^{\circ}$  erhalten, die nach dem Trocknen im Vakuum bei der Analyse einen Stickstoffwert ergaben, der auf das Vorliegen eines *Azetylderivats des asymm. m-Xylenol-monosulfanilids (1, 3-Dimethyl-4-azetoxybenzol-5-sulfanilid)* hinwies.

12·783 mg Substanz gaben  $0\cdot5625\text{ cm}^3$  N ( $20^{\circ}$ ,  $728\cdot4\text{ mm}$ ).

Ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{NS}$ : N  $4\cdot39\%$ .

Gef.: N  $4\cdot91\%$ .

Wurden 2 g asymm. *m*-Xylenol-monosulfochlorid mit 2 *n*-Kalilauge erwärmt, so verwandelten sich die großen Prismen in ein kristallinisches Pulver, das in den meisten organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich war und nach dem Umkristallisieren aus Nitrobenzol in weißen Kristallen (a) erhalten wurde, die bis  $300^{\circ}$  unzersetzt blieben. Dasselbe Produkt (b) entstand auch beim Einleiten von trockenem Ammoniakgas in die ätherische Lösung des Xylenol-monosulfochlorids sowie beim Versetzen einer Lösung von 5 g des Chlorids in Azeton mit einer 20%igen Natriumazetatlösung. In letztgenanntem Falle schied sich unter vorübergehender Gelbfärbung zunächst ein Öl ab, das über Nacht erstarrte und dann aus Nitrobenzol umkristallisiert werden konnte (c).

Die Analyse der nach den verschiedenen Verfahren hergestellten vakuumtrockenen Substanz wies auf das Vorliegen eines *1, 3, 1', 3'-Tetramethyldiphenyl-4, 5, 4', 5'-sulfonylids* hin.

4·400 mg Substanz (a) gaben  $8\cdot364\text{ mg CO}_2$  und  $1\cdot766\text{ mg H}_2\text{O}$

4·660 mg „ (b) „  $8\cdot836\text{ mg C}_2\text{O}$  und  $1\cdot996\text{ mg H}_2\text{O}$

4·540 mg „ (c) „  $8\cdot680\text{ mg CO}_2$  und  $2\cdot004\text{ mg H}_2\text{O}$ .

Ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{S}_2$ : C  $52\cdot14$ , H  $4\cdot38\%$ .

Gef.: C  $51\cdot84$ ,  $51\cdot71$ ,  $52\cdot14$ ; H  $4\cdot49$ ,  $4\cdot80$ ,  $4\cdot94\%$ .

Das asymm. *m*-Xylenol-monosulfochlorid zerfloß nach etwa 14tägigem Stehen zu einem geringe Mengen mikroskopisch kleiner Kristalle enthaltenden Öl. Die durch Digerieren mit Äther vom Öl befreiten Kristalle zeigten einen Zersetzungspunkt bei  $290^{\circ}$  und dürften unreines Sulfonylid vorstellen. In Übereinstimmung mit dieser Annahme steht, daß das Monosulfochlorid des asymm. *m*-Xylenols, in einer Eprovette eingeschmolzen, auch mehrere Monate anscheinend unzersetzt blieb, beim Öffnen der Eprovette jedoch unter beträchtlichem Druck Chlorwasserstoffgas entwich, was auf ein Gleichgewicht zwischen Sulfochlorid einerseits und Sulfochinon und Chlorwasserstoff andererseits hinweist.

5 g asymm. *m*-Xylenol-monosulfochlorid wurden in  $250\text{ cm}^3$  Eisessig gelöst, mit 12 g Zinkstaub und der berechneten Menge konz. Salzsäure

versetzt, 3—4 Stunden erhitzt, nach dem Erkalten filtriert und dann ausgeäthert. Nach Abdunsten der ätherischen Lösung verblieben lange weiße Nadeln, die den typischen Merkaptangeruch aufwiesen und in alkoholischer Lösung mit Bleiazetat eine gelbe Fällung von Bleimerkaptid gaben. Die in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ziemlich leicht lösliche Substanz wurde am besten aus Benzin (Kp. 60—80°) umkristallisiert, woraus lange, glänzende Nadeln vom Schmp. 91—93° erhalten wurden, die bei der Analyse Werte ergaben, die auf das Vorliegen eines *Monomerkapto-m-xylenols* hinwiesen.

4·976 mg Substanz gaben 11·340 mg CO<sub>2</sub> und 2·856 mg H<sub>2</sub>O

8·097 mg „ „ „ 12·876 mg BaSO<sub>4</sub>.

Ber. für C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>OS: C 62·28, H 6·54, S 20·80%.

Gef.: C 62·15, H 6·42, S 21·84%.

Wurden 2 g Monomerkapto-xylenol in der berechneten Menge Kalilauge gelöst, klar filtriert, mit der theoretischen Menge Benzoylchlorid versetzt und 3—4 Stunden auf der Schüttelmaschine geschüttelt, so schied sich ein halbfestes Produkt aus; da es nicht zum Erstarren gebracht und nicht umkristallisiert werden konnte, wurde es in absolutem Äther gelöst. Die beim langsamen Abdunsten sich ausscheidenden großen, farblosen Platten gaben, aus Alkohol oder Benzol-Benzin umkristallisiert, kleine Blättchen vom konstanten Schmp. 72°.

Die Analyse der vakuumtrockenen Verbindung wies auf das Vorliegen eines *Dibenzoylderivats des Monomerkapto-m-xylenols* hin.

4·916 mg Substanz gaben 13·220 mg CO<sub>2</sub> und 2·156 mg H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>S: C 72·89, H 5·01%.

Gef.: C 73·34, H 4·91%.

2 g Monomerkapto-*m*-xylenol wurden in 100 cm<sup>3</sup> Alkohol gelöst und mit einer alkoholischen Lösung der berechneten Menge Pikrylchlorid vereinigt, wobei sofort Orangefärbung auftrat. Nach 8—10stündigem Erhitzen wurde mit Wasser ein gelber, flockiger Niederschlag gefällt, der, aus Benzol-Benzin umkristallisiert, in gelben, stark verfilzten Nadeln vom konstanten Schmp. von 164° erhalten wurde.

Die Analyse der vakuumtrockenen Verbindung wies auf das Vorliegen eines *Monopikrylmerkapto-m-xylenols* hin.

4·860 mg Substanz gaben 8·834 mg CO<sub>2</sub> und 1·294 mg H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>S: C 46·00, H 3·04%.

Gef.: C 46·21, H 2·98%.

5 g Monomerkapto-xylenol wurden in der berechneten Menge Kalilauge gelöst, nach dem Filtrieren mit einer konz. wässrigen, durch Soda neutralisierten Lösung der molaren Menge Monochloressigsäure versetzt und 3—4 Stunden erhitzt. Wurde nach dem Erkalten mit konz. Salzsäure angesäuert, so schieden sich reichliche Mengen eines gelben, flockigen Niederschlages aus, der aus Wasser in kleinen, weißen Nadeln vom Schmp. 155° kristallisierte, die in wässriger Lösung mit Eisenchlorid Blaufärbung gaben.

Die Analyse der vakuumtrockenen Verbindung wies auf das Vorliegen eines *Monokarboxy-methylmerkapto-m-xylenols* hin.

4·676 mg Substanz gaben 9·570 mg CO<sub>2</sub> und 2·382 mg H<sub>2</sub>O

4·840 mg „ „ 9·910 mg CO<sub>2</sub> und 2·438 mg H<sub>2</sub>O

3·030 mg „ „ 3·304 mg BaSO<sub>4</sub>.

Ber. für C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>S: C 56·56, H 5·70, S 15·12%.

Gef.: C 55·82, 55·84; H 5·70, 5·64; S 14·98%.

Wurde die alkalische Merkaptanlösung mit einem großen Überschuß von monochloressigsäurem Kalium versetzt, so schied sich nach dem Ansäuern mit konz. Salzsäure gleichfalls ein flockiger Niederschlag aus, der aus Wasser in kleinen, seidenglänzenden Nadeln von Schmp. 190—192° kristallisierte. Die wässrige Lösung gab mit Eisenchlorid keine Blaufärbung.

Die Analyse der vakuumtrockenen Verbindung wies auf das Vorliegen eines *5-Karboxymethylmerkapto-4-karboxymethoxy-1,3-dimethylbenzols* hin.

4·588 mg Substanz gaben 8·980 mg CO<sub>2</sub> und 2·238 mg H<sub>2</sub>O

7·001 mg „ „ 6·539 mg BaSO<sub>4</sub>.

Ber. für O<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>S: C 53·30, H 5·22, S 11·87%.

Gef.: C 53·38, H 5·46, S 12·83%.

2·5 g asymm. *m*-Xylenol-monosulfochlorid wurden behufs reduzierender Azetylierung mit 75 g Eisessig, 25 g Essigsäureanhydrid, 15 g Zinkstaub und 15 g entwässertem Natriumazetat versetzt und 5—6 Stunden zum Sieden erhitzt. Beim Ausgießen in Wasser schied sich nach mehrtägigem Stehen ein Öl ab, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Mit Benzin gereinigt, verblieb als wasserklares Produkt, das mit Eisenchlorid keine Blaufärbung gab, offenbar ein tiefschmelzendes *Diazetylderivat* des Monomerkapto-xylenols. Auch bei der Azetylierung des Monomerkapto-xylenols mittels Essigsäureanhydrid gelang es nicht, einen festen Körper zu fassen.

Wurde 1 g der Monothioglykolsäure (Schmp. 155°) in 10 g Chlorsulfonsäure eingetragen und 7 Tage stehen gelassen, so schied sich beim Eingießen in Wasser ein dunkelvioletter Niederschlag aus, der in den meisten organischen Lösungsmitteln mehr oder minder leicht mit tief violetter Farbe löslich war, aber aus keinem umgelöst werden konnte. Die Substanz löste sich gut in einer alkalischen Schwefelnatrium- bzw. in einer Natriumhydro-sulfittlösung zu einer Küpe. In beiden Fällen wurde Baumwolle, u. zw. in hellblauen bzw. satten blauen Tönen angefärbt.

Allem Anschein nach stellt vorliegende Verbindung einen Thioindigofarbstoff dar, dem die Formel eines *Dioxy-tetramethylthioindigos* zukommen dürfte, da die Möglichkeit eines anderen Ringschlusses kaum in Betracht zu ziehen ist.