

a dépense arbitraire. In ihrer Anwendung wären sie jedenfalls viel bequemer, aber wenn sie auch vielleicht für Beleuchtungszwecke hinlänglich sind, so habe ich mich doch nicht in die Bedingungen setzen können, um auch für Erwärmungszwecke befriedigende Resultate erzielen zu können, welche denn bei weiteren eingehenden Studien doch vielleicht zu erreichen wären. Jedenfalls werden aber die rhéomètres humides à dépense arbitraire bei ihrer Kleinheit, Handlichkeit und Billigkeit in den chemischen Laboratorien, auch neben anderen genaueren Regulatoren, mannichfache Verwendung finden können, und ich habe nicht versäumen wollen, bei dieser Gelegenheit die Aufmerksamkeit der Fachgenossen auf dieselben zu lenken.

Florenz, Universitätslaboratorium.

546. Oscar Jacobsen und E. Schnapauff: Ueber einige Derivate des Durols.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Rostock.]

(Eingegangen am 22. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wenn man gepulvertes Durol allmählich in die etwa $2\frac{1}{2}$ fache Menge eiskalt gehaltenen Schwefelsäurechlorhydrins einträgt, so entsteht als Hauptproduct Durolsulfochlorid, daneben in erheblicher Quantität Sulfodurid und nur wenig Durolsulfonsäure. Versetzt man die entstandene halbflüssige Masse vorsichtig mit Eisstückchen und Wasser, so kann die schwefelsaure und salzsaure Lösung der Sulfonsäure von dem Gemenge des Durolsulfochlorids mit dem Sulfodurid abgesogen werden.

Durch überschüssige Natronlauge wird aus der abgesogenen Flüssigkeit die Sulfonsäure fast vollständig als Natriumsalz abgeschieden.

Das Durolsulfochlorid lässt sich durch Krystallisiren aus Alkohol und schliesslich aus Aether vom Sulfodurid befreien. Man löst das Gemenge in wenig warmem Alkohol und kühlt die Lösung sofort auf 0° ab. Der entstandene Krystallbrei wird ausgesogen, mit wenig kaltem Alkohol gewaschen und aus warmem Aether umkrystallisirt, bis das Sulfochlorid von wässrigen Alkalien ganz klar gelöst wird.

Das Sulfodurid bleibt in den Mutterlauge. Es kann durch Erwärmen mit weingeistiger Natronlauge, Füllen mit Wasser und Krystallisiren aus verdünntem Weingeist rein erhalten werden.

Beabsichtigt man, nicht Durolsulfchlorid, sondern durolsulfonsaure Salze zu gewinnen, so wird das ausgesogene Gemenge von Durolsulfchlorid und Sulfodurid in wenig Weingeist gelöst, mit überschüssiger, verdünnter Natronlauge versetzt und kurze Zeit im Wasserbade erwärmt. Man fügt dann Wasser hinzu und lässt vollständig erkalten. Dem krystallinisch ausgeschiedenen, durolsulfonsauren Natrium ist dann das Sulfodurid beigemischt. Es kann dem trocknen Gemenge durch Waschen mit Aether entzogen werden, bei dessen Verdunstung es in sofort ganz reinem Zustande zurückbleibt.

Das durolsulfonsaure Natrium, von welchem ein kleiner Theil noch durch Verdampfen der Mutterlauge erhalten wird, lässt sich durch Umkrystallisiren leicht reinigen. Aus seiner heissen, verdünnten Lösung wird durch Fällen mit Chlorbaryum das sehr schwer lösliche Baryumsalz, und aus diesem jedes andere Salz der Durolsulfonsäure gewonnen¹⁾.

Mit Benutzung des angegebenen Weges haben wir bisher die folgenden Durolderivate dargestellt.

Die Durolsulfonsäure, $C_{10}H_{13} \cdot SO_3H$, ist, wie die übrigen Sulfonsäuren der Benzolkohlenwasserstoffe, leicht löslich in Wasser, aber schwer löslich in mässig verdünnter Schwefelsäure. Man erhält sie daher in krystallisirtem Zustande, wenn man das Product der Einwirkung von Schwefelsäurechlorhydrin auf Durol nur bis zum Maximum der Verdickung mit Eiswasser versetzt, das ausgesogene Gemenge von Durolsulfchlorid, Sulfodurid und Sulfonsäure auf Thonplatten trocknet, dann mit sehr wenig Wasser auszieht und zu der wässerigen Lösung der Sulfonsäure eine geeignete Menge concentrirter Schwefelsäure hinzufügt.

Ihr Natriumsalz, $C_{10}H_{13} \cdot SO_3Na$, ist in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich, fast unlöslich selbst in sehr verdünnter, kalter Natronlauge. Es krystallisirt beim Erkalten seiner wässerigen Lösung in perlmutterglänzenden, rhombischen Blättern, die kein Krystallwasser enthalten.

Das Kaliumsalz, $C_{10}H_{13} \cdot SO_3K$, ist ebenfalls in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich und krystallisirt in dünnen, rhombischen Blättern. Es ist wasserfrei, schliesst aber leicht etwas Mutterlauge ein.

Das Baryumsalz, $(C_{10}H_{13} \cdot SO_3)_2Ba$, wird aus der heissen Lösung des Natriumsalzes durch Chlorbaryum in kleinen Schuppen oder rhombischen Blättchen gefällt, die auf Papier zu einer silberglänzenden Haut zusammentrocknen. Es ist wasserfrei und selbst in siedendem Wasser sehr schwer löslich.

¹⁾ Die Behandlung des Durols mit Schwefelsäure eignet sich nicht für die Gewinnung der Durolsulfonsäure, sondern führt zu anderen, eigenartigen Umsetzungen, über die ich demnächst berichten werde. O J

Das Kupfersalz, $(C_{10}H_{13} \cdot SO_3)_2 Cu$, ist in kaltem Wasser ebenfalls so schwer löslich, dass es leicht durch Fällung der heissen Natriumsalzlösung mit schwefelsaurem Kupfer gewonnen wird. Es krystallisirt gut in wasserfreien, hellblauen, sechseckigen Tafeln.

Durolsulfochlorid, $C_{10}H_{13} \cdot SO_2 Cl$, krystallisirt aus warmem Aether sehr schön in glasglänzenden, spröden Prismen, die bei 99° schmelzen. Leicht löslich in warmem, ziemlich schwer in eiskaltem Alkohol, sehr leicht in Aether.

Durolsulfamid, $C_{10}H_{13} \cdot SO_2 \cdot NH_2$, wird durch Einwirkung von Ammoniak auf die alkoholische Lösung des Sulfochlorids gewonnen. Es krystallisirt aus Alkohol in schönen, langen Prismen, die bei 155° schmelzen. Sehr leicht löslich in heissem, ziemlich schwer in kaltem Alkohol, schwer löslich in Aether, fast unlöslich in kaltem Wasser. Von grossen Mengen heissen Wassers wird es gelöst und scheidet sich beim Erkalten in langen, äusserst feinen Nadeln ab. Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 190° wird es glatt gespalten.

Sulfodurid, $(C_{10}H_{13})_2 SO_2$, bleibt beim Verdunsten seiner ätherischen Lösung als langstrahlig krystallinische Masse zurück. In sehr schönen, langen Prismen erhält man es, wenn seine alkoholische Lösung bis fast zur Trübung mit Wasser versetzt und dann der Verdunstung überlassen wird. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin. Von Wasser wird es selbst in Siedehitze nur spurweise gelöst. Der Schmelzpunkt liegt bei 37° . Im luftverdünnten Raum lässt sich das Sulfodurid unzersetzt destilliren. Unter gewöhnlichem Druck wird es bei dem Versuch der Destillation grösstentheils zersetzt, wobei schweflige Säure entweicht und Durol destillirt. Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 200° wird es glatt in Durol und Schwefelsäure gespalten.

Durenol, $C_{10}H_{13} \cdot OH$, wurde durch Schmelzen des durolsulfonsauren Natriums mit Kaliumhydroxyd gewonnen. Man hat es hierbei in der Hand, durch kurzes, starkes Erhitzen fast ausschliesslich Durenol, oder durch anhaltendes, schwächeres Erhitzen vorwiegend die durch Oxydation des Durenols entstehende Oxydurylsäure zu erhalten, aus ganz denselben Gründen, wie sie bei der Kalischmelzung der Mesitylensäure ermittelt wurden¹⁾. Das Durenol wird aus der kalt gehaltenen Lösung der Schmelze durch Uebersättigen mit Salzsäure direct in fester Form ausgefällt. Es krystallisirt aus warmem Weingeist sehr schön in grossen, flachen Prismen, schmilzt bei 117° und beginnt schon bei dieser Temperatur in zarten Blättchen zu sublimiren, ist auch mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Sein Siedepunkt liegt bei $249—250^\circ$. (Quecksilber ganz im Dampf.)

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 195, 274.

Bromdurenol, $C_{10}H_{12}Br.OH$, erhält man durch Bromiren des Durenols in Eisessiglösung. Die durch Wasser gefällte Verbindung krystallisirt aus heissem, verdünntem Weingeist in schönen, langen, glasglänzenden Prismen. Schmelzpunkt 118° . Leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser.

Nitrodurenol, $C_{10}H_{12}(NO_2).OH$. Gepulvertes Durenol wurde bei 0° in gewöhnliche Salpetersäure eingetragen, die Lösung mit Eis versetzt, die dadurch ausgeschiedene, weiche, gelbe Masse in Aether gelöst, aus dieser Lösung das Nitrodurenol durch kohlen-saures Ammoniak ausgeschüttelt und durch Salzsäure als flockiger Niederschlag gefällt. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus heissem, verdünntem Weingeist bildet die Verbindung eine hellgelbe, constant bei 130° schmelzende Masse, fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und mit dunkelgelber Farbe in Alkalien oder deren kohlen-sauren Salzen.

Oxydurylsäure, $C_6H^1.CO_2H^2.OH^3.CH_3^4.CH_3^5.CH_3^6$. Diese durch anhaltendes Schmelzen von Durenol mit Kaliumhydroxyd entstehende Säure wurde in Form ihres gut krystallisirenden Calciumsalzes gereinigt. Aus der Lösung desselben wird sie durch Salzsäure flockig gefällt. Sie ist in kaltem Wasser fast gar nicht und auch in heissem nur sehr wenig löslich. Aus heisser, wässriger Lösung scheidet sie sich beim Erkalten in krystallinischen Flocken ab. Sehr leicht löst sie sich in Alkohol. Aus verdünntem Weingeist krystallisirt sie in nur kleinen Nadeln. Sie schmilzt bei 148° und lässt sich unzersetzt sublimiren. Von den übrigen Orthophenolsäuren unterscheidet sie sich dadurch, dass ihre löslichen Salze mit Eisenchlorid nicht eine violette Färbung, sondern einen schmutzig braunen Niederschlag geben. Die Lösung der freien Säure in verdünntem Weingeist färbt sich dagegen mit Eisenchlorid vorübergehend blau.

Das Calciumsalz, $(C_{10}H_{11}O_3)_2Ca + 2H_2O$, ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich und krystallisirt in kleinen, derben, glasglänzenden Prismen.

Durch Erhitzen mit Salzsäure auf $190-200^{\circ}$ wird die Oxydurylsäure in Kohlensäure und ein Pseudocumenol gespalten. Das so erhaltene Pseudocumenol schmolz nach einmaligem Krystallisiren aus verdünntem Weingeist zwischen 85 und 88° . Es muss identisch sein mit dem von Edler¹⁾ dargestellten, welches im reinen Zustande bei 93° schmilzt.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 630.