

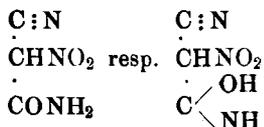
vom Schmelzpunkt 155° als Vertreter der Stickstoffester. Es ergibt sich dies auch aus den Schmelzpunkten, welche bei den Stickstoffestern stets höher liegen als bei den Sauerstoffestern und ferner aus der Bildungsweise, da die Stickstoffester immer bei höherer Temperatur entstehen.

Die Desoxyfulminursäure verhält sich zur Fulminursäure in Bezug auf die Säuregruppe genau wie Blausäure zu Cyansäure.

Von der Aufstellung einigermaassen sicherer Constitutionsformeln für Fulminur- und Desoxyfulminursäure muss vor der Hand noch abgesehen werden. Nur möge darauf hingewiesen sein, dass die von Ehrenberg (Journ. f. prakt. Chem. (2) 32, 104) für die Fulminursäure

aufgestellte Formel
$$\begin{array}{l} \text{HN} : \text{C} - \text{O} \\ \text{HN} : \text{C} - \text{O} \end{array} > \text{C} : \text{N}(\text{OH})$$
 wohl die Bildung von ge-

naun 1 Molekül Hydroxylamin beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure, von genau 2 Molekülen Ammoniak beim Glühen mit Natronkalk und die Zersetzung durch verdünnte Mineralsäuren in Ammoniak, Oxalsäure und Kohlensäure erklärt, aber keine Rechenschaft giebt über die wichtigen Zersetzungen, welche die Fulminursäure bei der Behandlung mit Bromwasser, concentrirter Schwefelsäure und concentrirter Salpetersäure erleidet. Deshalb ist, wenn man absieht von der so wie so noch nicht genügend aufgeklärten aliphatischen Nitrogruppe, nach meinen Resultaten die von Steiner, diese Berichte IX, 784 vorge-schlagene Formel:



noch immer vorzuziehen.

415. A. T ö h l: Ueber die Chlordurolsulfonsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 15. August.)

Während durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Chlordurol, wie ich vor einiger Zeit mittheilte¹⁾, nicht eine einfache Sulfonirung möglich ist, sondern neben Chorpentamethylbenzol eine Chlortrimethylbenzolsulfonsäure erhalten wird, habe ich, nachdem sich die Anwendung der krystallisirten rauchenden Schwefelsäure von ähnlicher

¹⁾ Diese Berichte XXV, 1527.

Wirkung erwies, die Chlordurolsulfonsäure vermittelt Schwefelsäurechlorhydrins dargestellt, um dann das Verhalten derselben gegen Schwefelsäure zu prüfen.

Reines Monochlordurol vom Schmelzpunkt 48° wurde in die berechnete Menge Schwefelsäurechlorhydrin eingetragen und die unter Salzsäureentwicklung gebildete syrupdicke Masse mit Wasser versetzt. In der wässerigen Flüssigkeit findet sich dann die Sulfonsäure vor, die leicht in Form ihres sehr schwer löslichen Baryumsalzes isolirt werden kann, während das durch Wasser ausgeschiedene Product ein Gemenge von Sulfon und Sulfochlorid ist, welches sich jedoch nur schwierig in die beiden reinen Körper zerlegen lässt und deshalb durch alkoholisches Kali in das chlordurolsulfonsaure Kalium umgewandelt wurde. Aus dem durch alkoholisches Kali nicht gelösten Rückstand konnte durch Krystallisation eine kleine Menge Chorpentamethylbenzol isolirt werden.

Die Chlordurolsulfonsäure,

welche durch allmähliche Zersetzung des Sulfochlorids durch Wasser erhalten wurde, krystallisirt aus Benzol in Blättchen, die bei 136° schmelzen.

Das Baryumsalz, $(C_{10}H_{12}Cl \cdot SO_3)_2Ba + H_2O$

ist sehr schwer löslich in Wasser und bildet nach der Fällung Blättchen, nach langsamer Verdunstung der wässerigen Lösung sechsseitige rhombische Täfelchen. Bei 150° zersetzt es sich unter Verflüchtigung von Chlordurol.

Berechnet für die obige Formel		Gefunden
Ba	21.11	21.12 pCt.

Das Kaliumsalz, $C_{10}H_{12}Cl \cdot SO_3K + H_2O$

ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser und in Alkohol leichter löslich. Es krystallisirt in grossen Blättern.

	Berechnet	Gefunden
K	12.8	12.9 pCt.
H ₂ O	6.0	6.6 » (bei 180° getrocknet.)

Das Natriumsalz, $C_{10}H_{12}Cl \cdot SO_3Na$

bildet wasserfreie Blätter, die in der Löslichkeit dem Kaliumsalze gleichen. Bei 180° zersetzt es sich zum grössten Theil.

	Berechnet	Gefunden
Na	8.5	8.45 8.47 pCt.

Das Sulfochlorid, $C_{10}H_{12} \cdot Cl \cdot SO_2Cl$,

wurde aus dem Kalisalz durch Phosphorpentachlorid dargestellt und durch Krystallisation aus Petroleumäther in sechsseitigen rhombischen Tafeln erhalten, die bei $53 - 54^{\circ}$ schmelzen.

	Berechnet	Gefunden
Cl	26.57	26.41 pCt.
S	11.99	11.82 »

Das Sulfamid, $C_{10}H_{12} \cdot Cl \cdot SO_2NH_2$,
krystallisirt aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther in Blättchen vom Schmelzpunkt $180 - 181^{\circ}$.

	Berechnet	Gefunden
N	5.66	5.61 pCt.

Der oben erwähnte Versuch zur Reindarstellung des Sulfons aus dem Einwirkungsproduct von Schwefelsäurechlorhydrin auf Chlordurol führte zu einem bei $91 - 92^{\circ}$ schmelzenden, aus Petroleumäther in kurzen Nadeln krystallisirenden Körper, dessen Gehalt an Schwefel jedoch darauf hinwies, dass ein Gemenge, des constanten Schmelzpunktes und der Analyse wegen vielleicht eine Doppelverbindung von 1 Mol. Sulfon mit 2 Mol. Sulfochlorid vorlag.

Bei der Behandlung mit alkoholischem Kali ergab dieses Product oben beschriebenes Kalisalz, welches beim Erhitzen mit Salzsäure auf 180° reines bei 48° schmelzendes Chlordurol lieferte.

Ebenso lieferte das Natriumsalz, welches aus dem aus der wässrigen Lösung des Reactionsproductes von Chlordurol und Schwefelsäurechlorhydrin erhaltenen Baryumsalz gewonnen wurde, beim Absprengen reines Chlordurol.

Das früher beschriebene Verhalten des Chlordurols gegen Schwefelsäure erklärt sich, ähnlich wie Jacobsen¹⁾ es früher für Durol und Pentamethylbenzol nachgewiesen hat, durch die Unbeständigkeit der Chlordurolsulfonsäure gegen conc. Schwefelsäure.

Lässt man auf ein chlordurolsulfonsaures Salz conc. Schwefelsäure einwirken, so scheidet sich beim kurzen schwachen Erwärmen reines Chlordurol ab.

Auf das Chlordurolsulfamid wirkt die Schwefelsäure etwas schwerer ein, und das ausgeschiedene Product enthält Chlordurol und Chlorpentamethylbenzol.

Auch das oben erwähnte Gemenge von Sulfon und Sulfochlorid ergibt bei der gleichen Reaction Monochlordurol neben etwas Chlorpentamethylbenzol.

¹⁾ Diese Berichte XX, 900.