

Hydrazo- und Azoverbindungen durch Phenylhydrazin reducirt und gespalten werden können.

Ueber die Umsetzung von Hydrazinen mit Amido- und Imidoverbindungen der Fettreihe, beispielsweise mit α - und β -Amido- resp. Imidosäuren sowie deren Estern und Amiden, sind Untersuchungen im Gange, über welche nächstens ausführlich berichtet werden soll.

Leipzig, Chem. Laborator. des Hrn. Professor J. Wislicenus.

280. Oscar Jacobsen: Ueber die Einwirkung von Schwefelsäure auf Durol und über das dritte Tetramethylbenzol.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Rostock.]

(Eingegangen am 10. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Gelegentlich einer schon im November vorigen Jahres veröffentlichten Mittheilung über die Durolsulfonsäure erwähnte ich, dass die Behandlung des Durols mit Schwefelsäure sich nicht für die Gewinnung jener Sulfonsäure eigne, sondern zu anderen, eigenartigen Umsetzungen führe, über welche ich demnächst zu berichten versprach¹⁾. Die Schwierigkeiten, welche sich der Beschaffung der erforderlichen, recht erheblichen Mengen Durols entgegenstellten, haben den Abschluss der eingehenderen Untersuchung bis jetzt verzögert.

Versucht man, das gewöhnlichste Verfahren zur Darstellung der Sulfonsäuren, welches sowohl bei den niedrigeren Homologen des Durols wie bei dem Isodurol so leicht zum Ziele führt, auf das Durol anzuwenden, schüttelt man nämlich das letztere nur kurze Zeit bei gewöhnlicher Temperatur oder in gelinder Wärme mit gewöhnlicher oder schwach rauchender Schwefelsäure, so wird nur eine im Verhältniss zur Schwefelsäure sehr geringe Menge Durol gelöst. Seine Widerstandsfähigkeit bei kurzem Schütteln mit kalter, gewöhnlicher Schwefelsäure habe ich wiederholt benutzt, um das Durol von anderen Kohlenwasserstoffen zu trennen, z. B. um aus den bei 190—200° siedenden, methylylirten Producten der Friedel-Crafts'schen Synthese das Isodurol soweit zu entfernen, dass beim Abkühlen des unangegriffenen Theiles das Durol krystallisiren kann.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2842.

Schüttelt man Durol mit gewöhnlicher oder schwach rauchender Schwefelsäure unter allmählichem Erhitzen, so tritt gegen 100° sofort reichlich schweflige Säure auf, und die Flüssigkeit färbt sich dunkelbraun. Bei dem Versuch, eine schnelle, vollständige Lösung des Durols durch Anwendung stärkerer Hitze zu erreichen, steigert sich die Einwirkung der Schwefelsäure plötzlich zu solcher Heftigkeit, dass bei grösseren Mengen unter Verkohlungen und massenhafter Entwicklung von schwefliger Säure die Flüssigkeit aus dem Gefäss herausgeschleudert wird.

Wird gepulvertes Durol mit der etwa 10fachen Menge concentrirter Schwefelsäure tagelang unter häufigem Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, so färbt sich die Flüssigkeit unter bald bemerkbarer Bildung von schwefliger Säure und langsamer Auflösung des Durols gelblich, dann rothgelb und rothbraun. Nach einer je nach der Temperatur kürzeren oder längeren Zeit ist bis auf eine ziemlich geringe Menge gelblicher Flocken Alles gelöst.

Mag man nun diesen Punkt durch solche 4- bis 8tägige Einwirkung der Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur oder durch etwa 3- bis 5stündiges Erhitzen auf 100° erreicht haben, — in keinem Falle besteht das Ungelöste aus Durol oder das Gelöste aus Durolsulfonsäure.

Da die Resultate der weiteren Untersuchung trotzdem zu dem Schlusse berechtigten, dass das allererste Product der Einwirkung von Schwefelsäure auf Durol die Durolsulfonsäure sei, so stellte ich besondere Versuche an, um hierüber Gewissheit zu erlangen.

Gepulvertes Durol wurde mit der zehnfachen Menge gewöhnlicher Schwefelsäure unter häufigem Umschütteln bei 15—20° nur 6 bis 10 Stunden in Berührung gelassen. Dabei trat nur ein sehr schwacher Geruch nach schwefliger Säure auf. Fast ein Viertel des Durols hatte sich binnen jener Zeit gelöst. Das Ungelöste war fast reines, unverändertes Durol. Aus der Lösung konnte durch Eisstückchen eine krystallinische Sulfonsäure abgeschieden werden, welche durch Ueberführen in Baryumsalz, Natriumsalz, Amid und Absprengen des Kohlenwasserstoffes wirklich als Durolsulfonsäure erkannt wurde.

Wenn man umgekehrt fertige Durolsulfonsäure oder ein Salz derselben mit kalter, concentrirter Schwefelsäure schüttelt, so wird sofort Durol abgeschieden, und es bleibt nur wenig Durolsulfonsäure in Lösung. Diese Abscheidung des Durols aus seiner Sulfonsäure findet nicht etwa erst bei nachfolgendem Wasserzusatz statt. Man überzeugt sich davon leicht, indem man trockne Durolsulfonsäure oder ihr trocknes Natriumsalz in gewöhnlicher Schwefelsäure zu einem halbflüssigen Brei vertheilt und diesen mit Petroleumäther ausschüttelt. Der letztere nimmt fast alles Durol auf.

Dies Verhalten macht es begreiflich, dass beim Behandeln von Durol mit gewöhnlicher Schwefelsäure nur eine im Verhältniss zur letzteren sehr geringe Menge des Kohlenwasserstoffes in Sulfonsäure übergeführt werden kann.

Für die Gewinnung der durch längere Einwirkung der Schwefelsäure auf Durol entstehenden Producte ist es nach dem Gesagten gleichgültig, ob man die Schwefelsäure auf Durol selbst oder auf Durolsulfonsäure einwirken lässt. Ich bin bei den meisten Operationen von durolsulfonsaurem Natrium ausgegangen.

Was die bei den einzelnen Operationen eingehaltenen Versuchsbedingungen betrifft, so erwies es sich als für die Natur und anscheinend auch die Mengenverhältnisse der entstehenden Sulfonsäuren gleichgültig, ob die Umwandlung des Durols langsam in der Kälte oder schneller bei einer Temperatur von 80—100° bewirkt wurde. Nur das ungelöst bleibende Hexamethylbenzol verfällt in höherer Temperatur schneller einer theilweisen, weiteren Veränderung. Für die Umsetzung in der Hitze empfiehlt es sich daher, eine etwas verdünnte Schwefelsäure (spec. Gew. 1.80—1.81) anzuwenden.

Es mag genügen, wenn ich hier den Verlauf einer einzigen Operation beschreibe, ohne näher darauf einzugehen, in welcher Weise bei anderen das Verfahren modificirt wurde.

Völlig reines, trocknes, durolsulfonsaures Natrium wurde mit concentrirter Schwefelsäure (spec. Gew. 1.839 bei 15°) zu einem dickflüssigen Brei aufgeschüttelt. Aus einer Probe dieser frisch hergestellten Mischung zog Petroleumäther reines Durol aus. Der Brei wurde nun 4 Tage lang unter häufigem Umschütteln in Zimmertemperatur stehen gelassen und dann noch 12 Stunden auf 40—50° erwärmt.

Aus einer Probe der stark nach schwefliger Säure riechenden, braunen, durch Flocken getrüben Flüssigkeit nahm Petroleumäther jetzt durchaus kein Durol mehr auf, sondern statt dessen einen ohne weitere Reinigung erst nahe über 160° schmelzenden Kohlenwasserstoff.

Die ganze Flüssigkeit wurde bis zur Krystallisation der entstandenen Sulfonsäuren mit Eisstückchen versetzt und das nach einiger Zeit fast vollständig auskrystallisirte Gemenge der Sulfonsäuren in Wasser gelöst.

Für die Gewinnung des ungelösten, festen Kohlenwasserstoffes wurde diese flockig getrübe Lösung mit Petroleumäther ausgeschüttelt. Die abgehobene, bräunliche Petroleumätherschicht liess sich durch mehrmaliges Ausschütteln mit concentrirter Schwefelsäure vollständig entfärben. Sie gab an kohlensaures Ammoniak keine Säuren ab. Nach dem Abdestilliren des Petroleumäthers blieb der feste Kohlenwasserstoff zurück. Er war schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol und krystallisirte daraus in kleinen, zarten Prismen. Beim

Verdunsten seiner Lösung in Benzol oder Ligroin wurde er in grossen, derben, durchsichtigen Krystallen erhalten. Bei der fractionirten Krystallisation erwies er sich als einheitliche Substanz. Die ersten Krystallisationen schmolzen bei 163—165°, die letzten Ausscheidungen bei 160—162°. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol zeigte sich der Schmelzpunkt constant bei 166°. Der Körper siedete unzersetzt bei 264—265°. In seiner Krystallisationsweise, seinen Löslichkeitsverhältnissen, seinem Verhalten gegen Salpetersäure und Schwefelsäure glich er durchaus dem Hexamethylbenzol. Die Analyse ergab 89.06 pCt. und 88.92 pCt. Kohlenstoff, 11.24 pCt. und 11.46 pCt. Wasserstoff, während die Formel $C_{12}H_{18}$ 88.88 pCt. Kohlenstoff und 11.12 pCt. Wasserstoff verlangt. Die Dampfdichte wurde nach V. Meyer's Luftverdrängungsmethode in Anthracendampf zu 158 (Wasserstoff = 2) bestimmt. (Molekulargewicht des Hexamethylbenzols: 162.)

Es ist hiermit erwiesen, dass durch Einwirkung von kalter oder warmer, concentrirter Schwefelsäure auf Durol Hexamethylbenzol entsteht.

Wie bereits erwähnt wurde, erleidet das Hexamethylbenzol bei langer Berührung mit concentrirter Schwefelsäure weitere Veränderungen, die aber in der Kälte nur sehr langsam eintreten. Ich habe zum Vergleich chemisch reines Hexamethylbenzol mit der zehnfachen Menge gewöhnlicher Schwefelsäure in ein Glasrohr eingeschmolzen und erst nach fast einem halben Jahre den Inhalt untersucht. Derselbe war schwarzbraun geworden, roch stark nach schwefliger Säure, enthielt aber die grössere Hälfte des Hexamethylbenzols in unverändertem Zustande. Daneben waren Spuren einer aromatischen Säure vorhanden und erhebliche Mengen einer in heissem Alkohol fast unlöslichen, in heissem Toluol leicht löslichen, dunkelbraunen Masse, aus der ich bisher nichts Krystallisirbares abzuscheiden vermochte.

Eine ähnliche, weitere Einwirkung der Schwefelsäure auf das Hexamethylbenzol scheint die Ursache davon zu sein, dass man neben letzterem gelb bis braun gefärbte, in Alkohol fast unlösliche, in Toluol mit grüner Fluorescenz lösliche Substanzen erhält, wenn man concentrirte Schwefelsäure nicht bei gewöhnlicher Temperatur, sondern bei etwa 100° auf Durol einwirken lässt.

Die Hauptmenge des Durols wird, wie gesagt, in beiden Fällen in Sulfonsäuren flüssiger Kohlenwasserstoffe übergeführt.

Die mit Petroleumäther ausgeschüttelte Lösung der krystallisirten Sulfonsäuren sättigte ich mit kohlensaurem Baryum, stellte aus dem Filtrat das Natriumsalzgemenge und aus diesem in gewöhnlicher Weise das Gemenge der Sulfamide dar.

Die Untersuchung des letzteren ergab, dass die Amide von drei Sulfonsäuren vorlagen. Sie liessen sich durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol ziemlich leicht von einander trennen.

Das in Alkohol weitaus am schwersten lösliche dieser drei Amide krystallisirt sehr gut in glasglänzenden Prismen, die bei 187° schmelzen. Es ist das in reichlichster Menge entstehende.

Das zweite Amid krystallisirt aus heissem, verdünntem Weingeist als eine aus Nadeln bestehende, weiche Krystallmasse, bei starkem Abkühlen der concentrirten, alkoholischen Lösung in körnigen, aus kleinen, derben Prismen bestehenden Krusten. Es schmilzt nach oft wiederholtem Umkrystallisiren bei $170 - 172^{\circ}$.

Das dritte Amid ist dem Metaxylolsulfamid 1, 2, 3 (Schmelzp. 98°) sehr ähnlich, wird von Alkohol äusserst leicht und selbst von sehr verdünntem Weingeist reichlich gelöst. Ich vermochte nicht, es auf einen ganz constanten Schmelzpunkt zu bringen, sondern verwandte für die weitere Untersuchung ein Präparat, dessen Schmelzpunkt sich bei der fractionirten Krystallisation noch zwischen 110° und etwa 116° verschob.

Aus diesen drei Amid en wurden durch Erhitzen mit Salzsäure auf $170 - 180^{\circ}$ die Kohlenwasserstoffe abgespalten.

Das schwer lösliche, bei 187° schmelzende Amid lieferte einen bei 204° siedenden, flüssigen Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{14}$, der sich bei der näheren Untersuchung als das bisher unbekannte, benachbarte Tetramethylbenzol (Prennitol) erwies. (Es wurden gefunden 89.50 und 89.53 pCt. Kohlenstoff, 10.72 und 10.63 pCt. Wasserstoff; berechnet 89.55 pCt. Kohlenstoff und 10.45 pCt. Wasserstoff.)

Die beiden anderen Amide gaben ausschliesslich Pseudocumol, mussten sich also, da sie von dem gewöhnlichen Pseudocumolsulfamid (1, 3, 4, 6) verschieden waren, von den bisher unbekannten beiden Pseudocumolsulfonsäuren 1, 3, 4, 5 und 1, 3, 4, 2 ableiten.

Prennitol (benachbartes Tetramethylbenzol). $C_6H_2 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{CH_3} \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot \overset{4}{CH_3}$. Dieser bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Kohlenwasserstoff siedet bei $204^{\circ 1)$, erstarrt in der Kälte zu einer grosskrystallinischen Masse und schmilzt bei -4° .

Dibromprennitol, $C_{10}H_{12}Br_2$. Durch Behandeln des Kohlenwasserstoffes mit überschüssigem Brom bei Gegenwart von Jod er-

¹⁾ Bei der Bestimmung aller in dieser und der folgenden Mittheilung angegebenen Siedepunkte befand sich der Quecksilberfaden ganz im Dampf. An dem benutzten Thermometer siedeten unter gleichen Bedingungen: Duroil bei 196° , Naphtalin bei 218° , Dibenzyl bei 284° , α -Naphtylamin bei 301° .

halten. Selbst in heissem Alkohol sehr schwer löslich, leicht in Toluol. Aus einem heissen Gemisch von Toluol und Alkohol krystallisirt es in schönen, langen, farblosen Prismen. Schmelzpunkt 210° . (Gefunden 54.68 pCt. Brom; berechnet 54.79 pCt.)

Dinitroprehnitrol, $C_{10}H_{12}(NO_2)_2$, entsteht durch Einwirkung von kalter Salpeterschwefelsäure auf den Kohlenwasserstoff. Es krystallisirt aus Alkohol in derben, glasglänzenden, gelblich weissen Prismen. Schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in heissem Alkohol. Schmelzpunkt 178° . (Gefunden 12.95 und 12.78 pCt. Stickstoff; berechnet 12.51 pCt.)

Prehnitalsulfonsäure, $C_{10}H_{13} \cdot SO_3H$. Das Prehnitol löst sich leicht und ohne weitere Veränderung in warmer, gewöhnlicher Schwefelsäure zu dieser Sulfonsäure. Die Lösung erstarrt in der Kälte schon ohne Wasserzusatz. Mit einer geeigneten Menge Wasser versetzt liefert sie einen aus kleinen Nadeln bestehenden Krystallbrei von wasserhaltiger Sulfonsäure, die in mässig verdünnter Schwefelsäure sehr schwer löslich ist.

Ihr Baryumsalz, $(C_{10}H_{13} \cdot SO_3)_2Ba$, ist selbst in heissem Wasser schwer löslich. Beim Verdampfen oder beim Erkalten seiner Lösung scheidet es sich wasserfrei in Krusten ab, welche aus kleinen, flachen, wohlausgebildeten Krystallen bestehen.

Das Natriumsalz, $C_{10}H_{13} \cdot SO_3Na + H_2O$, bildet kleine, glasglänzende Tafeln, sehr leicht löslich in Wasser, schwer in verdünnter Natronlauge.

Das Amid, $C_{10}H_{13} \cdot SO_2 \cdot NH_2$, ist in kaltem Alkohol schwer, in heissem mässig leicht löslich und krystallisirt daraus sehr gut in kleinen, glasglänzenden Prismen. Schmelzpunkt 187° .

Prehnitylsäure, $C_6H_2 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{CH_3} \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot \overset{4}{CO_2}H$. Das Prehnitol wurde durch 12stündiges Kochen mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.4 und 4 Vol. Wasser) am Rückflusskühler oxydirt. In dem erhaltenen Säuregemenge war nur eine einzige einbasische Säure vorhanden. Dieselbe wurde nach Reduction der Nitrosäuren mit Wasserdämpfen abdestillirt.

Die Prehnitylsäure ist ziemlich schwer in kaltem, sehr leicht in heissem Alkohol löslich. Beim Erkalten dieser Lösung krystallisirt sie ausgezeichnet schön in sehr langen, durchsichtigen, glasglänzenden Prismen, die bei 167.5° schmelzen. Sie ist ziemlich leicht flüchtig mit Wasserdämpfen, auch für sich unzersetzt destillirbar.

Das Calciumsalz, $(C_6H_2(CH_3)_3CO_2)_2Ca (+ 4H_2O?)$, ist in Wasser nur mässig leicht löslich. Es bildet flache, durchsichtige Prismen, die sich hauptsächlich während des Verdampfens seiner Lösung, zu langstrahlig krystallinischen Krusten vereinigt, an der

Oberfläche ausscheiden. (Das lufttrockne Salz verlor bei 130° 15.50 pCt. Wasser. Berechnet für 4 H₂O: 16.43 pCt.)

Durch Destillation des Calciumsalzes mit überschüssigem Kalk wurde ein auch bei starker Abkühlung flüssig bleibender, bei ungefähr 170° siedender Kohlenwasserstoff erhalten, der an dem sehr charakteristischen, bei 195—196° schmelzenden Amid seiner Sulfonsäure als Hemellithol erkannt wurde.

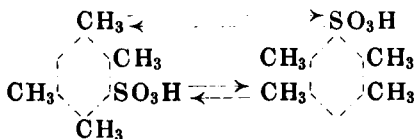
Die Prehnitylsäure ist also eine Hemellitholmonocarbonsäure, und zwar diejenige von der Constitution C₆H₂.CH₃¹.CH₃².CH₃³.CO₂H⁴. Die zweite Hemellitholmonocarbonsäure habe ich früher¹⁾ in der α-Isodurylsäure (Schmelzp. 215—216°) erkannt.

Wie schon bemerkt, wurden aus dem Durol ausser der Prehnitol-sulfonsäure zwei verschiedene Pseudocumolsulfonsäuren erhalten, deren Amide bei 170—172° und bei 110—116° schmolzen. (Vergl. die folgende Mittheilung.)

Die Einwirkung der Schwefelsäure auf Durol führt also zu einem Abbau desselben zu Pseudocumol, andererseits zu einem Aufbau von Hexamethylbenzol und gleichzeitig zur Bildung von Prehnitol.

Bei jenem Ab- und Aufbau kann man nicht umhin, sich der im Erfolg ähnlichen Einwirkung des Aluminiumchlorids zu erinnern, welches z. B. aus Pseudocumol, ebenfalls schon bei gewöhnlicher Temperatur, allmählich Durol und zugleich niedriger methylierte Benzole erzeugt.²⁾ Ein näheres Verständniss der Reaction von Schwefelsäure auf Durol scheint freilich durch diese Analogie nicht angebahnt zu werden.

Die Ueberführung der Durolsulfonsäure in die isomere Prehnitol-sulfonsäure lässt sich durch das folgende Diagramm ausdrücken:



Auch bei diesem Vorgang ist eine nähere Deutung, eine Zerlegung desselben in einfachere, aufeinanderfolgende Reactionen, einstweilen nicht möglich.

Hoffentlich wird das bereits begonnene Studium der Einwirkung von Schwefelsäure auf Penta- und Hexamethylbenzol einiges Licht über die hier beschriebenen Vorgänge verbreiten.

¹⁾ Diese Berichte XV, 1855.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 341.

Schon jetzt möchte ich übrigens auf einige aus den bisherigen Untersuchungen sich nothwendig ergebende Schlüsse hinweisen:

Von der Abspaltung der vierten Methylgruppe wird nicht direct das Durol selber betroffen, sondern erst die zunächst als Zwischenproduct daraus entstandene Durolsulfonsäure. Im ersten Falle müsste die gewöhnliche Pseudocumolsulfonsäure 1, 3, 4, 6 entstehen, während sich in Wirklichkeit gerade die beiden anderen Sulfonsäuren 1, 3, 4, 5 und 1, 3, 4, 2 bilden.

Das Prehnitol seinerseits entsteht nicht etwa aus zunächst gebildetem Hexamethylbenzol durch Wiederentziehung von Methylgruppen.

Pentamethylbenzol wird von concentrirter Schwefelsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur noch viel schneller als das Durol in andere Kohlenwasserstoffe übergeführt. Danach ist es selbstverständlich, dass es sich nicht unter den Producten der Einwirkung von Schwefelsäure auf Durol befindet. Aber auch als Zwischenproduct wird es bei dieser Einwirkung nicht gebildet. Die Körper nämlich, welche durch kalte Schwefelsäure aus Pentamethylbenzol unter Auftreten von schwefliger Säure erzeugt werden, sind Isodurol und ein fester, schön krystallisirbarer Kohlenwasserstoff, der bei 165° schmilzt, im Vacuum unzersetzt destillirbar ist und nach dem Ergebnisse der Analysen Octomethylanthracen sein kann. Beide Kohlenwasserstoffe entstehen nicht bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Durol.

Die durch die vorstehende Arbeit gewonnene Bekanntschaft mit den Eigenschaften des Prehnitols lud dazu ein, diesen Kohlenwasserstoff einerseits in den Producten der durch Aluminiumchlorid vermittelten Methylierung der Xylole u. s. w., andererseits in den um 200° siedenden Antheilen des Steinkohlentheeröls aufzusuchen. Die mit sehr erheblichen Mengen auf's Sorgfältigste durchgeführte Untersuchung ergab in beiden Fällen ein negatives Resultat. Bekanntlich hat vor Kurzem K. Schulze¹⁾ aus dem Steinkohlentheeröl einen festen Kohlenwasserstoff isolirt, welchen er für Durol hält, und Schulze's Vorschlag, diesen bisher schwer zugänglichen Kohlenwasserstoff aus Steinkohlentheeröl zu gewinnen, wird nicht verfehlen, bald weitere auf das Vorkommen von Durol im Theeröl bezügliche Erfahrungen zu veranlassen. Ich selber bin seit einiger Zeit beschäftigt, die gegen 200° siedenden Fractionen jedes mir zugänglichen Theeröls auf einen Gehalt an Durol zu untersuchen, konnte aber bisher niemals einen solchen constatiren.

Ein Grund dieses Misserfolgs konnte darin liegen, dass durch die vorgängige Behandlung des Kohlenwasserstoffgemenges mit gewöhnlicher Schwefelsäure das Durol möglicherweise schon vollständig in

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 3032.

Prehinitolsulfonsäure u. s. w. übergeführt worden war. Ich habe deshalb die aus Theeröl vom Siedepunkt 180—210° durch anhaltendes Schütteln mit gewöhnlicher Schwefelsäure gelösten und in der im Fabrikbetrieb allgemein üblichen Weise durch Destillation im Wasserdampfstrom wieder abgeschiedenen Kohlenwasserstoffe wiederholt mit grösster Sorgfalt fractionirt und auf das in Form seines Sulfamids leicht erkennbare Prehinitol untersucht, ohne indess Spuren dieses Kohlenwasserstoffs nachweisen zu können.

Ein Widerspruch könnte darin gefunden werden, dass nach meinen Beobachtungen das Durol schon von gewöhnlicher Schwefelsäure leicht in andere Kohlenwasserstoffe übergeführt wird, Schulze aber das Durol mittelst stärkster, rauchender Schwefelsäure ausschüttelte und durch Destillation im Dampfstrom unverändert abschied.

Jener Widerspruch ist indess nur ein scheinbarer. Wird gepulvertes Durol mit stärkster, rauchender Schwefelsäure unter Vermeidung wesentlicher Erwärmung geschüttelt, so löst es sich binnen wenigen Minuten, und auf vorsichtigen Zusatz von Eisstücken erstarrt die Lösung zu einem krystallinischen Brei von Duroidisulfonsäure. Diese ist viel beständiger als die Monosulfonsäure. Weder concentrirte noch verdünnte Schwefelsäure scheidet aus ihr in der Kälte Durol ab. Beim Destilliren ihrer Lösung im Wasserdampfstrom oder beim Erhitzen ihrer Salze mit Salzsäure auf 170° wird reines Durol wieder abgeschieden.

Ich habe die Duroidisulfonsäure bisher nicht eingehender untersucht, sondern nur ihr Amid $C_{10}H_{12}(SO_2 \cdot NH_2)_2$ dargestellt. Dieses ist selbst in siedendem Alkohol sehr schwer löslich. Aus der heiss filtrirten und bis zur Trübung mit warmem Wasser versetzten Lösung scheidet es sich beim Erkalten in glitzernden, fast mikroskopisch kleinen, wohlausgebildeten, derben Krystallen ab, die erst über 310° schmelzen. Durch Erhitzen mit Salzsäure auf 170° wird das Amid in normaler Weise in Schwefelsäure, Ammoniak und reines Durol gespalten.

Die Analyse ergab 21.77 pCt. Schwefel. (Berechnet 21.91 pCt.)