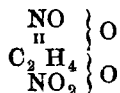


stößt vielmehr schon weit unter dem Siedepunkt rothe Dämpfe aus. Mit Wasserdämpfen kann sie destillirt werden, aber ein großer Theil wird dabei zersetzt, indem unter Entweichen von salpetriger Säure und Stickoxyd Oxalsäure, Glycolsäure und etwas Glyoxylsäure gebildet werden. Eine ähnliche Zersetzung findet beim Kochen mit Basen statt, nur ist die Oxydation weniger energisch und es wird viel Glycolsäure gebildet. Um nun bei der Verseifung die Oxydation zu vermeiden und so den Alkohol zu gewinnen, von dem sich die Verbindung herleitet, wurde ein Theil der Substanz mit Natronlauge und Natriumamalgam zusammengestellt, ein anderer mit wässriger Jodwasserstoffsäure zersetzt. Im ersteren Fall trat der Stickstoff als Ammoniak aus, im zweiten wurde wesentlich Stickoxyd gebildet; beide Zersetzungen lieferten Glycol.

Die Verbindung muß demnach als ein Aether des Glycols betrachtet werden, und man kann sie auffassen als salpeter-salpetrigsaures Glycol:



Man könnte sie auch mit dem Chlorhydrin vergleichen und als Salpetersäureäther des dem Chlorhydrin entsprechenden Nitrohydrins ansehen; sie könnte dann als salpetersaures Nitrohydrin bezeichnet werden:



Die erstere Auffassung scheint mir vorläufig den Vorzug zu verdienen, insofern der zweiten leicht der Gedanke unterlegt werden könnte, als stände die mit dem Chlor des Chlorhydrins (Monochloräthylalkohol) verglichene NO_2 -Gruppe durch Stickstoff mit dem Kohlenstoff in Bindung (Salpetersäure-Nitroäthyläther), was, wie mir scheint, nicht angenommen werden kann.

115. A. Kekulé: Ueber Phenolsulfosäure und Nitrophenolsulfosäure. (Mittheilung V. aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

Vor etwa zwei Jahren habe ich nachgewiesen, daß bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenol zwei isomere Sulfosäuren erzeugt werden, die ich als Phenolparasulfosäure und Phenolmetasulfosäure unterschied. Einige Monate später erschien eine Untersuchung über

denselben Gegenstand, die Menzner in Kolbe's Laboratorium ausgeführt hatte; noch später die Arbeit von Städeler. Beiden Beobachtern war die Bildung der Phenolmetasulfosäure entgangen. Die Existenz der beiden Modifikationen ist seitdem von mehreren Chemikern bestätigt worden und zwar zunächst von Engelhardt und Latschinoff. Diese Gelehrten wollen indess die Metasäure als eine der Aetherschwefelsäure analoge Verbindung angesehen wissen; eine Ansicht, die schon im Voraus durch die Beobachtung widerlegt war, daß grade die Metasäure beim Schmelzen mit Kali Brenzcatechin erzeugt.

Da nun die Metasäure von zwei Beobachtern übersehen worden war, und da ich selbst bei verschiedenen Darstellungen sehr verschiedene Mengen dieser Modifikation erhalten hatte, so habe ich es für geeignet gehalten, die Bedingungen festzustellen, unter welchen die eine oder die andere Modifikation erzeugt wird. Die Versuche haben nun gelehrt, daß ein Gemisch von Phenol mit Schwefelsäure, wenn es bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen bleibt, anfangs fast ausschließlich, und selbst nach Wochen vorzugsweise Metasäure enthält. Wird das Gemenge erwärmt, so nimmt die Parasäure stets zu, und wenn man längere Zeit auf 100° — 110° erhitzt, so ist schließlich nur Parasäure vorhanden. Daraus folgt zunächst, daß die beiden Modifikationen nicht eigentlich in verschiedenen Bedingungen erzeugt werden, sondern daß die anfangs vorhandene Metasäure sich in Parasäure umwandelt. Weitere Versuche haben dann gezeigt, daß reine, aus Salzen abgeschiedene Metasäure schon beim Eindampfen im Wasserbade zum Theil, bei längerem Erhitzen vollständig in Parasäure übergeht. Man wird dies wohl eine moleculare Umlagerung nennen; ich bekenne indess, daß mir in diesem wie in ähnlichen Fällen eine moleculare Umlagerung im wahren Sinne des Worts unwahrscheinlich erscheint. Ich glaube vielmehr, daß auch hier eine Reaction zwischen einer größeren Anzahl von Moleculen wahrscheinlich ist; so zwar, daß jedes einzelne Molecül seinen Schwefelsäurerest an ein benachbartes Molecül abgibt, indem grade diejenige Modifikation gebildet wird, die in den gegebenen Bedingungen am meisten Beständigkeit zeigt.

Bei allen Versuchen habe ich mich noch besonders bemüht, die dritte Modifikation der Phenolsulfosäure aufzufinden, deren Existenz die Theorie andeutet. Es ist mir dies, mit Sicherheit wenigstens, bis jetzt nicht gelungen. Ich habe zwar mehrfach eigenthümlich krystallisirte Kalisalze und bisweilen auch Salze von eigenthümlichem Wassergehalt beobachtet; aber diese Salze gingen entweder schon beim Umkrystallisiren in die bekannten Formen der Meta- oder der Parasalze über, oder sie lieferten wenigstens beim Schmelzen mit Kali Brenzcatechin, während die dritte Modifikation, der Theorie nach, Hydrochinon geben sollte. In neuester Zeit hat nun Solommanoff

auf Engelhardt und Latschinoff's Veranlassung über denselben Gegenstand gearbeitet, und er glaubt die dritte Modifikation beobachtet zu haben. Ich kann diese Angabe natürlich nicht bestreiten, und es ist sogar möglich, daß ich selbst diese Modifikation unter den Händen hatte. Da nämlich die Metasäure sich beim Erhitzen in Parasäure umwandelt, so ist es denkbar, daß die dritte Modifikation beim Schmelzen mit Kali zunächst in Metasäure übergeht, um erst nachher weitere Zersetzung zu erleiden; ein sicherer Nachweis der Existenz jener dritten Modifikation scheint mir indess in den von Solommanoff bis jetzt veröffentlichten Beobachtungen nicht enthalten zu sein. Daß ich selbst, nachdem Andere von dieser dritten Modifikation der Phenolsulfosäure Besitz ergriffen haben, über diesen Gegenstand nicht weiter arbeiten werde, versteht sich von selbst; aber es will mir scheinen, als hätten die HH. Engelhardt, Latschinoff und Solommanoff der Wissenschaft gegenüber die Verpflichtung übernommen, die Existenz und Bildung dieser dritten Modifikation endgültig festzustellen.

Auch über die Nitrophenolsulfosäure habe ich einige ergänzende Versuche anstellen zu müssen geglaubt. Man erinnert sich, daß ich diese Säure durch Einwirkung von Schwefelsäure auf die flüchtige Modifikation des Nitrophenols bereitet hatte. Später wurde eine Säure von derselben Zusammensetzung von Kolbe und Gauhe auf umgekehrtem Wege erhalten, nämlich durch Einwirkung von Salpetersäure auf Phenolsulfosäure, und zwar Parasäure. Ob diese beiden auf verschiedenem Wege dargestellten Säuren identisch oder nur isomer sind, kann aus den veröffentlichten Beobachtungen nicht hergeleitet werden, da zufällig von beiden Seiten Salze mit verschiedenen Basen dargestellt oder wenigstens beschrieben worden sind. Einzelne der von Kolbe und Gauhe veröffentlichten Angaben stimmten mit meinen Beobachtungen nicht vollständig überein; die Identität beider Säuren schien mir indess, vom theoretischen Gesichtspunkt aus, höchst wahrscheinlich. Ich habe daher die Säure nach beiden Methoden nochmals dargestellt und die Ueberzeugung gewonnen, daß nach beiden Methoden genau dieselbe Nitrophenolsulfosäure erhalten wird.

116. C. Graebe und C. Liebermann: Ueber künstliches Alizarin.

Nachdem der Inhalt unseres französischen Patents in die Oeffentlichkeit gedrungen ist, glauben wir nicht mehr zögern zu dürfen, der Chemischen Gesellschaft unser Verfahren, Alizarin aus Anthracen zu gewinnen, mitzutheilen und dadurch unsere kurze Notiz vom 11. Januar d. J. zu ergänzen. Wir werden dasselbe im Folgenden nur in