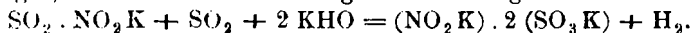


Schwefelstickstoffverbindung unter den zuerst sich bildenden Producten der Reaction von schwefliger Säure auf salpétrigsaures Kali zu vermuthen. Unter günstigen Bedingungen lässt sich dieses Salz vielleicht ganz leicht isoliren. In den Versuchen, wie ich sie bis jetzt ausgeführt habe, nämlich bei Gegenwart eines grossen Ueberschusses von Kalihydrat, wird ein solcher Körper natürlich nicht lange bestehen können, sondern es wird das freie Kali einwirken, und da gleichzeitig neue Mengen schwefliger Säure eingeleitet werden, so wird sich auch von dieser vielleicht zunächst ein weiteres Molecül theiligen, dann könnte sich die folgende Gleichung realisiren:



Mit dieser intermediären Wasserstoffentwicklung wäre nun in der That die directe Einleitung zum Reductionsprocess gegeben; den Wasserstoff selbst kann man sich dann weiter in den verschiedensten Weisen, entweder auf das neugebildete Salz, oder auf die ihm vorhergehende Verbindung ( $\text{SO}_2 \cdot \text{NO}_2\text{K}$ ), oder endlich auf salpétrigsaures Kali, mit oder ohne gleichzeitige Mitwirkung neuer schwefliger Säure, wirkend denken. Man wird sich wahrscheinlich mit den combinirtesten Annahmen nicht leicht ein complicirteres Bild von diesen Vorgängen machen, als es in der Wirklichkeit denselben entspricht.

Trotz der Mühe, die ich mir gegeben habe, die vorstehende Mittheilung möglichst kurz zusammenzudrängen, fürchte ich fast, die Grenze des den einzelnen Mittheilungen in diesen Berichten gestatteten Raumes beinahe überschritten zu haben. Ich ziehe es daher vor, meinen weiteren Bericht über eine dritte Klasse von Schwefelstickstoffkörpern für eine spätere Sitzung unserer Gesellschaft zu verschieben.

Freiburg i. B., 23. Februar 1871.

### 59. A. Fleischer: Ueber die isomere Modification des Schwefelcyankaliums.

(Vorläufige Mittheilung; eingegangen am 1. März.)

Wenn schon durch die Theorie eine isomere Modification des Sulfocyankaliums prognosticirt wurde, so konnte die Existenz dieser Verbindung durch die classischen Untersuchungen Prof. Hofmann's „über die dem Senföl entsprechenden Isomeren der Schwefelcyanwasserstoffsäure“ geradezu als sicher betrachtet werden.

Trotzdem gelang es bekanntlich bis jetzt nicht, diese Verbindung darzustellen. Ich bin nun in der angenehmen Lage, diese Lücke ausfüllen zu können, indem ich in Folgendem in kurzen Zügen die Haupt-eigenschaften dieses interessanten Körpers mittheile.

So unvollständig auch diese Mittheilung ist, will ich mir doch dadurch hauptsächlich die Priorität so wie den Gang meiner Arbeiten gegen eventuelle in dieser Richtung zu machende Versuche gewahrt wissen.

Bei der Gewinnung des Kohlenoxysulfids bildet sich bekanntlich ziemlich viel Persulfocycansäure. Auf Anregung des Hrn. Prof. v. Thann machte ich nun Versuche, diese Substanz in Sulfocycankalium umzuwandeln, so wie auch um gleichzeitig über die rationelle Constitution desselben Aufschluss zu bekommen. Meine Untersuchungen haben nun bis jetzt schon betreffs der ersteren Aufgabe, wie ich zeigen werde, positive Resultate gegeben.

Bei der Behandlung der Persulfocycansäure mit alkoholischer Kalilauge erhielt ich obengedachte isomere Modification des Schwefelcycankaliums, die ich Isoschwefelcycankalium nennen möchte.

So wie ich es bei dieser Reaction bekam, stellt es eine körnige gebliebene Masse dar, welche bis zur weissen Farbe mit sehr starkem Weingeist kochend gereinigt wurde; es zeigt immerhin einen schwachen Stich in's Gelbliche. Hinlängliche Zeit über Schwefelsäure getrocknet ist es frei von anhängendem Wasser, welches aber, wie es scheint, ziemlich hartnäckig haftet.

Die Analyse dieses Körpers, welcher, nebenbei bemerkt, auf diesem Wege ganz rein sehr schwer zu erhalten ist, hat folgende Resultate ergeben:

0,2817 Gr. Substanz gaben	0,2484 Gr. $K_2SO_4$	entspr. 39,59 ‰ K.	} Theoretisch berechnet 40,27 ‰.
0,2998 " " "	0,2254 " KCl	" 39,42 "	
andere Bereitung:			
0,3166 Gr. Substanz gaben	0,2450 Gr. KCl	entspr. 40,58 ‰ K.	
0,1328 " " "	0,1020 " " "	40,28 "	
0,3752 " " "	0,2886 " " "	40,34 "	
0,3978 " " "	0,3044 " " "	40,11 "	

Die Stickstoff-Bestimmungen wurden nach der Varrentrapp-Will'schen Methode gemacht.

0,5148 Gr. Subst. br.	4,91 CC. norm. HCl	entspr. 13,35 ‰ N.	} Theoret. 14,43 ‰.
0,4318 " " "	4,22 " " "	13,68 "	

Die Schwefelbestimmungen geschahen theils durch Oxydation mit starker Salpetersäure in offenen Gefässen, theils nach Carius'scher Methode, theils durch Schmelzen mit Salpeter und kohlensaurem Natron:

0,7063 Gr. Subst. gab. (in offen. Gef.)	1,6112 Gr. $BaSO_4$	= 31,32 ‰ S	} Theoret. 32,98 ‰.
0,1989 " " (Carius's Methode)	0,4648 " "	= 32,09 "	
0,4623 " (Schm. v. $KNO_3 + Na_2CO_3$ )	1,0864 " "	= 32,25 "	

Es scheint, dass ein kleiner Antheil des Schwefels besonders bei den ersten Methoden nicht oxydirt wurde.

Kohlenstoff-Bestimmungen habe ich bis jetzt noch nicht gemacht.

Der neue Körper ist in Wasser sehr leicht und unter Kälte-Erzeugung löslich, ist in starkem Alkohol fast unlöslich, in sehr schwachem

Alkohol löslich. Unter gewissen Umständen bekam ich ihn aus der alkoholischen Lösung in Krystallen, wo er dann sehr kleine Nadeln darstellt, die zu kleinen Bündeln vereinigt sind.

Wenn man die wässrige Lösung längere Zeit, mehrere Wochen, in einem warmen Raume über Schwefelsäure stehen lässt, so krystallisirt der Körper in sehr harten, Wasser enthaltenden Krystallen, die ich aber wohl ausgebildet bis jetzt noch nicht erhielt. Eine Analyse dieses Körpers gab folgende Resultate:

	gefunden:	berechnet:
K	36,92	36,79
C	—	—
S	30,55	30,18
N	13,37	13,20
H <sub>2</sub> O	8,40	8,49.

Diese Resultate stimmen mit der Formel  $2 \text{KCSN} + \text{H}_2\text{O}$ .

Durch Säuren erleidet dieser Körper eine Zersetzung, die ich noch nicht genau studirt habe. Aus concentrirteren Lösungen wird nämlich durch verdünnte Säuren sogleich, aus verdünnten Lösungen erst nach einiger Zeit ein gelber Körper abgeschieden. Das Salz selbst, in trockenem Zustande, verwandelt sich durch Säuren in jenen gelben Körper, ohne bemerkbare Gasentwicklung.

Die Reactionen, die das Isosulfocyankalium mit Salzen der schweren Metalle giebt, unterscheiden sich ebenfalls wesentlich von denen des Sulfocyankaliums.

Einige der bemerkenswerthesten Reactionen des Isosulfocyankaliums will ich hier in Parallele mit denen des Sulfocyankaliums kurz mittheilen. Sämmtliche Reactionen wurden mit wässrigen Lösungen beider Salze gemacht.

Höchst interessant sind die Reactionen mit Eisenchlorid.

Sulfocyankalium giebt bekanntlich die charakteristische intensivrothe Färbung — anders aber das Isosulfocyankalium; selbes giebt in neutraler Lösung mit einem Tropfen Eisenchlorid eine braune Färbung, die bei weiterem Zusatze von Eisenchlorid oder heftigem Schütteln verschwindet.

Bei längerem Stehen scheidet sich aus dieser Flüssigkeit ein gelber pulveriger Körper, manchmal auch eigenthümlich krystallinisch aus.

In saurer Lösung entsteht durch Eisenchlorid keine Färbung oder Niederschlag. Nach längerem Stehen aber, so wie auch beim Kochen gleich, färbt sich die Flüssigkeit intensiv roth und es scheidet sich auch jener gelbe Körper gleichzeitig aus.

Salpetersaures Silber giebt mit Sulfocyankalium einen weissen, in Ammoniak löslichen Niederschlag; mit Isosulfocyankalium einen hellgelben, in Ammoniak kaum löslichen Niederschlag. Die

Analyse dieses gelben Silbersalzes, welches sich bei längerem Stehen tief grün färbt, gab:

I. Ag 64,44 pCt.	}	theoret. Ag 65,05 pCt.
II. Ag 65,00 „		

Basisch essigsaures Blei giebt mit Sulfoeyankalium einen weissen voluminösen Niederschlag; mit Isosulfoeyankalium einen gelben Niederschlag.

Schwefelsaures Kupfer giebt mit Sulfoeyankalium einen schwarzen pulverigen Niederschlag, mit Isosulfoeyankalium einen grünlich gelben.

Schwefelsaures Kobalt giebt mit Sulfoeyankalium eine rosenrothe Färbung, mit Isosulfoeyankalium einen braungrünen Niederschlag.

Schwefelsaures Nickel giebt mit Sulfoeyankalium eine grünliche Färbung, mit Isosulfoeyankalium einen röthlichen Niederschlag.

Schwefelsaures Cadmium giebt mit Sulfoeyankalium keine Reaction, mit Isosulfoeyankalium einen weissgelbwardenden Niederschlag.

Zinnchlorür giebt mit Sulfoeyankalium keine Reaction, mit Isosulfoeyankalium einen tief gelben, voluminösen Niederschlag.

Quecksilberchlorid giebt mit Sulfoeyankalium keine Reaction, mit Isosulfoeyankalium einen weissen, voluminösen Niederschlag.

Salpetersaures Quecksilberoxydul giebt mit Sulfoeyankalium einen grauen Niederschlag, mit Isosulfoeyankalium einen schwarzen Niederschlag.

Ich will noch kurz die Bedingungen zeigen, unter denen sich der neue Körper in das Schwefelcyankalium umwandelt.

Wird die wässerige oder schwach alkoholische Lösung des Oefteren im Wasserbade eingedampft, so wird ein beträchtlicher Theil des Isosulfoeyankalium in das gewöhnliche Sulfoeyankalium umgewandelt, doch nicht das Ganze. Ich habe so bei meinen Arbeiten mehrere Gramm Schwefelcyankalium gewonnen.

Wird aber der neue Körper geschmolzen, so wandelt er sich vollkommen in das Schwefelcyankalium.

Die Kalium- und Silberverbindungen habe ich mit Jodäthyl längere Zeit stehen gelassen, wobei ich einen entschieden dem Senföle ähnlichen Geruch beobachtete.

Die alkoholische Lösung der Persulfoeyansäure gab ferner mit salpetersaurem Silber einen sehr constanten gelben Niederschlag, mit Quecksilberchlorid einen weissen Niederschlag; mit Quecksilberoxyd gekocht, schied sich beim Erkalten ein schön krystallisirter Körper, ein Quecksilbersalz, aus; mit Jod bekam ich ebenfalls sehr schöne, eigenthümlich goldglänzende Krystalle.

Schliesslich will ich noch mittheilen, dass ich das Pseudoschwefel-

cyan, diesen so wenig reactionsfähigen Körper mit alkoholischer Kalilauge und Ammoniak behandelte, wodurch es augenscheinlich angegriffen wurde.

Mit der Untersuchung dieser Körper beschäftige ich mich gegenwärtig und werde die Resultate demnächst übersenden, indem ich mir zugleich das ausführliche Studium, so wie die Folgerungen aus diesen meinen Arbeiten vorbehalte.

Pest, Universitäts-Laboratorium des Prof. v. Than.

## 60. C. Liebermann und C. Chojnacki Ueber die Einwirkung der Schwefelsäure auf Opiansäure.

(Vorgetr. von Hrn. Liebermann.)

Gelegentlich einer Untersuchung „über einige Bestandtheile des Opium“ machte vor längerer Zeit Anderson auf eine Farbenreaktion aufmerksam, welche beim Erhitzen von Opiansäure mit concentrirter Schwefelsäure eintritt, und welche, wie sich derselbe Autor 1856 ausdrückt, einen wahren Farbstoff liefert, der mit Eisen- und Thonerdebeizen alle Farben giebt, die man bei Anwendung von Krapp erhält. Obwohl Anderson, soviel bekannt geworden, keine weiteren Versuche zur Aufklärung des Farbstoffs anstellte, liess ihn doch die nahe Beziehung, welche zwischen der damals gebräuchlichen Formel des Alizarins  $C_{10}H_6O_3$  und der der gut untersuchten Opiansäure  $C_{10}H_{10}O_5$  zu bestehen schien, vermuthen, dass in der genannten Reaktion unter Abspaltung zweier Moleküle Wasser aus der Opiansäure Alizarin gebildet würde.

Matthiessen und Foster wiesen Methoxylgruppen in der Opiansäure nach; die scheinbare Beziehung der erwähnten Formeln wurde dadurch viel unwahrscheinlicher, und es ist möglich, dass aus diesem Grunde Anderson die vorbehaltene Untersuchung des Farbstoffs nicht wieder aufgenommen hat. Die Reaktion selbst gerieth ziemlich in Vergessenheit. Erst Jaffé's Untersuchung der Rufigallussäure, wonach dieser Farbstoff durch Condensation zweier Gallussäuremoleküle entsteht und sich vom Anthracen ableitet, schien uns einiges Licht auch auf die in Frage stehende Reaktion zu werfen. Matthiessen und Foster hatten nämlich die Bildung einer Säure  $C_7H_6O_4$ , der Hypogallussäure, bei der Einwirkung von Jodwasserstoff oder Salzsäure auf Opiansäure beobachtet; wenn diese Reaktion auch bei Einwirkung der Schwefelsäure zunächst eintrat, so konnte die entstandene Säure bei einer Behandlung, welche der bei Darstellung von Rufigallussäure aus Gallussäure befolgten völlig gleicht, sich zu einem Anthracenfarbstoff  $C_{14}H_8O_6$  ( $= (C_7H_6O_4)_2 - 2H_2O$ ) zusammenlagern.

In der Absicht eine Reihe schon bekannter Reaktionen zu studiren, in welchen unserer Meinung nach Anthracenabkömmlinge aus Ver-