

säure und Terephtalsäure dagegen das entsprechende Derivat nicht erhalten werden konnte, ungedrungen nach der Kekulé'schen Formel erklären, da diese nur in der Phtalsäure eine benachbarte Stellung der Carboxyle annimmt. Nach der prismatischen Formel ist es nicht zu verstehen, warum Phtalsäure und Terephtalsäure in dieser Beziehung sich vollkommen verschieden verhalten, während in beiden die Carboxyle mit direct zusammenhängenden Kohlenstoffatomen verbunden sind.

Dass von den drei Bioxybenzolen nur das Hydrochinon sich in ein Chinon verwandelt, macht aus demselben Grunde die Kekulé'sche Formel wahrscheinlicher wie die prismatische.\*)

#### 149. Ad. Claus: Zur Kenntniss der Schwefelstickstoffsäuren.

(Eingegangen am 22. Mai; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Bei meinen früheren Untersuchungen über diesen Gegenstand, von denen ich vor längerer Zeit der Gesellschaft einen kurzen Bericht erstattete, war ich, wie dort hervorgehoben, zu der Ueberzeugung gelangt, dass die von mir bis jetzt erhaltenen und genauer studirten, verschiedenen Schwefelstickstoffverbindungen nicht die ersten, primären Producte repräsentiren, welche unmittelbar aus der Einwirkung von schwefliger Säure auf salpetrigsaures Kali hervorgehen. Die Methoden, die ich bisher zur Darstellung der Schwefelstickstoffkörper benutzt habe, gestatten jedoch, wie ich wohl mit voller Bestimmtheit sagen kann, nicht, die direct und zuerst entstehenden Verbindungen zu isoliren und einem genauen Studium zugänglich zu machen. Und da andererseits doch erst damit über den wahren Verlauf der ganzen Reaction Aufschluss zu erlangen ist, so war schon seit längerer Zeit mein Augenmerk darauf gerichtet, einen passenden Weg zur Erreichung dieses Zweckes aufzufinden. — Ich glaube nun, allerdings gegenwärtig in dieser Beziehung das gewünschte Resultat erreicht zu haben, dadurch dass ich, statt des Einleitens von schwefligsaurem Gas, eine alkoholische Lösung von schwefliger Säure auf neutrales salpetrigsaures Kali einwirken lasse: es wird dabei das ursprünglich entstehende Product, das auch in verdünntem Alkohol so gut wie unlöslich ist, bei seiner Bildung sofort ausgeschieden und dadurch jeder weiteren Zersetzung entzogen. Man kann auf diesem Wege, wenn auch nicht gleich von vornherein, so doch durch einige weitere ein-

\*) Aus Anlass der vorstehenden Abhandlung bemerkt Hr. V. Meyer, dass seinerseits eine Erwiderung auf die von Hübner (l. c.) auch gegen seine Schlussfolgerungen gerichteten Bemerkungen bereits an die Redaction der Annalen der Chemie und Pharmacie abgesandt sei.

fache Manipulationen ein Salz im isolirten Zustand erhalten, das, meiner früheren Vermuthung entsprechend, die Formel  $\text{SO}_2 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{K}$  zu besitzen scheint. Allein meine Untersuchungen hierüber sind noch nicht so weit beendet, dafs ich jetzt schon eine ausführlichere Mittheilung für angemessen erachtete. Ich wollte für heute der Gesellschaft meinen Bericht nur in soweit erstatten, als mit dieser Anwendung von schwefliger Säure in alkoholischer Lösung eine Form gefunden ist, um die Bildung und die wichtigsten Reactionen einer ganzen Reihe von Schwefelstickstoffkörpern in einem einfachen Vorlesungsversuch anführen zu können. — Es ist dazu nur einerseits eine nahezu gesättigte Lösung von schwefliger Säure in Alkohol und andererseits eine concentrirte Lösung von salpetrigsaurem Kali in Wasser nöthig, welche letztere man am einfachsten durch Neutralisiren einer fast gesättigten kohlensauren Kalilösung mit salpetriger Säure (aus Milchzucker entwickelt) darstellt. — Giefst man die erstere nach und nach unter Umschütteln in die letztere, so tritt eine ungemein lebhaft Reaction ein. Der Geruch nach schwefliger Säure verschwindet jedesmal fast momentan, bald kommt die Masse in's Kochen, und es destillirt Alkohol und Salpeteräther, der in reichlicher Menge entsteht, unter energischem Aufschäumen ab. Nach Zusatz einer verhältnissmässig nicht bedeutenden Menge schwefliger Säure gesteht die Masse zu einem dicken Krystallbrei, der sich durch Schütteln kaum mehr in Bewegung setzen läfst. Nach dem Auspressen des noch heissen Breies durch ein Leinenfilter erhält man auffallend wenig eines weissen, neutral reagirenden Salzgemenges, während eine grünlich gelbe, stark nach Salpeteräther riechende Mutterlange abfließt, die noch viel unzersetztes salpetrigsaures Kali enthält und noch 3—4mal die gleiche Reaction mit schwefliger Säure auszuführen gestattet. — Die ausgepresste Krystallmasse giebt sich schon beim Betrachten unter dem Mikroskop als ein Gemenge zu erkennen; sie besteht der Hauptsache nach aus feinen, verfilzten, fast zellartig erscheinenden Nadelchen von salpetrigsaurem Kali und aus grössern, mehr säulenförmigen Krystallen des oben erwähnten Schwefelstickstoffsalzes:  $\text{SO}_2 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{K}$ ; in vielem (etwa dem 6—7fachen Volum) kaltem Wasser löst sie sich vollständig auf, und liefert ausserdem die weiter unten zu erwähnenden Reactionen in vollkommen ebenso charakteristischer Weise, wie das folgende Produkt.

Da der eben beschriebene Versuch bei seiner Ausführung in Vorlesungen zu der Annahme verleiten kann, dass die Entstehung der Ausscheidung hauptsächlich auf der Fällung des salpetrigsauren Salzes durch den Alkohol der Schwefligsäurelösung beruhe, und da in der That unter diesen Umständen auch viel salpetrigsaures Kali ausgeschieden wird, schien es mir, trotzdem die starke Erhitzung, die erfolgt, die Entwicklung von Salpeteräther und das Verschwinden des

Geruches der schwefligen Säure wohl zur Genüge beweisen, dass hier eine wirkliche Umsetzung stattfindet, dennoch wünschenswert, die Form des Versuchs so abzuändern, dass auch schon der äusseren Erscheinung nach ein jeder Zweifel gehoben wird, als ob man es in ihm mit einer blossen Wirkung des Alkohols zu thun hätte. Und dieses wird leicht in der folgenden Weise erzielt: Man setzt zu der Lösung des salpetrigsauren Kali etwa ein gleiches Volum Alkohol, wodurch ein gallertartiger, kaum krystallinisch erscheinender Niederschlag entsteht, und fügt nun so viel Wasser hinzu, bis beim leisen Bewegen jede Trübung wieder verschwanden ist. Zu dieser Flüssigkeit kann man fast ihr halbes Volum absoluten Alkohols geben, ohne dass ein Niederschlag, kaum eine Trübung entsteht, und nachdem man mit einer Probe der Lösung diese Thatsache gezeigt hat, setzt man unter fortwährendem Schütteln zu der Hauptmasse der Flüssigkeit nach und nach in kleinen Portionen von der alkoholischen Schwefligsäurelösung. Auch in diesem Falle ist die Reaction noch eine ziemlich energische; die Temperatur steigt schnell, unter Aufbrausen destillirt Salpeteräther ab und es scheidet sich, wenn auch in geringeren Mengen, als im ersteren Fall, ein Salz aus, das grobkörniger krystallinisch und schwer sich schnell zu Boden senkt. Man fährt mit dem Zusatz der schwefligen Säure so lange fort, als nach kurzem Schütteln ihr Geruch noch schnell und vollständig verschwindet, und presst dann die Masse sofort, noch heiss, durch ein Leinenfilter. Die rückständige feste Salzmasse ist auch in diesem Falle, wie ich später zeigen werde, keine einfache Verbindung, sie enthält noch immer freies salpetrigsaures Kali, das man durch vorsichtiges Auswaschen mit wenig kaltem Wasser entfernen kann, das aber für die folgenden Reactionen, die, wie gesagt, mit dem, auf die zuerst beschriebene Weise dargestellten Salzgemenge im Wesentlichen eben so gut gelingen, ohne besondere Bedeutung ist. Jedoch muss ich bemerken, dass mit beiden Salzmassen die Versuche sicher eben nur dann gelingen, wenn man sie im frischbereiteten Zustand anwendet, und dass beim Aufbewahren an der Luft sowohl, wie in verschlossenen Gefässen, bald mehr, bald weniger schnell, unter Annahme saurer Reaction Zersetzung erfolgt, in Folge welcher schwefelsaures Kali gebildet wird.

Beim Erhitzen der Krystallmasse im trockenen Zustand erleidet sie schon unterhalb  $100^{\circ}$  C. verpuffungsartig eintretende Zersetzung. Ist viel salpetrigsaures Kali in ihr beigemischt enthalten, so werden bedeutende Mengen von rothen Dämpfen dabei entwickelt, und es resultirt, ohne dass grössere Mengen von Schwefelsäuredämpfen ausgehen werden, und ohne dass die Masse schmilzt, beim fortgesetzten, stärkeren Erhitzen neutrales schwefelsaures Kali; hat man dagegen das anhängende salpetrigsaure Salz durch Auswaschen möglichst entfernt, so sind beim Verpuffen die rothen Dämpfe weniger deutlich

wahrzunehmen; die Masse schmilzt dann und Schwefelsäuredämpfe entweichen in reichlicherer Menge. In dem 2—3fachen Volum lauwarmen (etwa 40° C. warmen) Wassers lösen sich die Krystalle leicht auf, und aus der erhaltenen Lösung schiessen nach 15—20 Minuten in der Regel die charakteristischen, wetzsteinförmigen Krystalle von disulphydroxyazosaurem Kali an. Oefters erhält man nach einiger Zeit dieselben Formen auch in geringerer Menge, wenn man die Salzmasse mit kaltem Wasser stark geschüttelt hat und die schnell filtrirte Lösung über Schwefelsäure verdunsten lässt. Beim stärkeren Erwärmen mit Wasser tritt bei den an salpetrigsaurem Kali reicheren Gemengen schon unter dem Kochpunkt der Lösungen eine plötzliche, stürmische Stickoxydgasentwicklung ein. Im andern Fall genügt der Zusatz von einem Tropfen verdünnter Salzsäure, um die gleiche Reaction durch die ganze Flüssigkeit hervorzurufen, und in beiden Fällen lassen sich nach dieser Zersetzung bedeutende Mengen von Schwefelsäure nachweisen, die vorher in den Flüssigkeiten nicht vorhanden waren.

Mit Wasser, dem eine genügende Menge freien Kalihydrats zugesetzt ist, lassen sich die Krystallmassen, ohne tiefere Zersetzung zu erleiden, kochen. Schwefelsäure ist in den so erhaltenen Lösungen wenigstens entschieden nicht vorhanden, allein um dies nachzuweisen, muss man äusserst vorsichtig zu Werke gehen, da, wenn man bei der Abstumpfung des freien Kalis den geringsten Ueberschuss von Säure hinzubringt, durch diese letztere sofort Zersetzung unter Schwefelsäurebildung hervorgerufen wird. Man verfährt, um diese Reaction auf Schwefelsäure auszuführen, am sichersten in der Art, dass man zu der alkalischen Flüssigkeit Chlorbaryum hinzusetzt, und nun einen Ueberschuss von verdünnter Salzsäure schnell durch die ganze Masse schüttelt. Der Anfangs entstandene klumpige Niederschlag verschwindet dann vollkommen; aber nur für einen kurzen Moment bleibt die Flüssigkeit klar, und bald entsteht zunächst eine Trübung von sich bildendem schwefelsauren Baryt, der sich schnell in immer stärker werdendem Niederschlag ausscheidet: eine Reaction, die in äusserst eleganter Weise die Umsetzung der Schwefelstickstoffsalze zu schwefelsauren Salzen vor Augen zu führen gestattet. Die heissen alkalischen Lösungen, die man auf obige Weise erhält, gestehen beim Erkalten zu krystallisirten Massen, und zwar bald zu einem dicken Brei von feinen, verfilzten Nadeln, der sich nach einigen Stunden in rosettenartige Gruppen grösserer, massiver, prismatischer Krystallsäulen verwandelt, bald direct zu einer Kruste, die aus solchen mehr od weniger spiessigen, in ihren Wurzeln zusammenhängenden, massiven Krystallen besteht.

Die charakteristische Reaction, welche die beiden im Vorstehenden besprochenen Producte gleich leicht liefern, wird erhalten, wenn

man dieselben mit etwas Bleisuperoxyd und Wasser unter Schütteln gelinde, nicht über 40—45° C., erwärmt. Man erhält dann intensiv violettblau gefärbte Lösungen von trisulfoxyzosaurem Kali  $[\text{NO}_3(\text{SO}_3\text{K})]$ , aus denen beim Abkühlen unter 0° C. dieses Salz in gelben Krystallnadeln abgeschieden werden kann. Nach dieser Methode bereitet zeigen sich diese Lösungen jedoch noch weit zersetzbarer, als ich das für die, aus sulfazotinsaurem Kali durch Bleisuperoxyd gewonnenen Lösungen nachgewiesen habe: denn oft schon wenige Minuten nach ihrer Darstellung, und noch schneller bei etwas erhöhter Temperatur, werden sie sauer und entwickeln Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs, während schwefelsaure Salze gebildet werden. Ja wenn man bei mittlerer Temperatur arbeitet und die viel salpetrigsaure Kali enthaltende Gemenge benutzt, erfolgt die weiter gehende Zersetzung, ehe man noch Zeit gewinnen kann, die Lösung von dem überschüssigen Bleisuperoxyd zu trennen, und dann wird dieses letztere unter lebhafter Gasentwicklung in schwefelsaures Bleioxyd verwandelt.

Beim Erhitzen mit Natronkalk oder Kalihydrat entwickeln die beschriebenen Salzgemenge Ammoniak. Mit Sicherheit kann ich jetzt sagen, dass jedoch nur ein Theil des Stickstoffgehalts dabei in diese Form übergeführt wird; die genaueren Angaben muss ich meinen späteren, ausführlichen Mittheilungen über das Salz von der Formel  $\text{SO}_2 \cdot \text{NO}_2\text{K}$  vorbehalten.

Eine interessante Beziehung zu meinen Untersuchungen eröffnet die von Hrn. Chapman vor einiger Zeit gemachte Mittheilung „Ueber die Bildung von Schwefelsäure-Aethern aus den Salpetrigsäure-Aethern durch Einwirkung von schwefliger Säure“ (Chem. Soc. J. 8. 415 — Zeitschr. Chem. N. F. 125). Giesst man Salpeteräther mit alkoholischer Schwefligsäurelösung zusammen, so tritt keine bemerkbare Reaction ein, und auch nach wochenlangem Aufbewahren in verschlossenen Gefässen hat das Gemenge keine Verbindung erfahren. Das sind Reactionen, die ich schon vor längerer Zeit untersucht habe. — Bringt man aber zu der Mischung Kali oder Ammoniak, sei es in wässriger oder alkoholischer Lösung, so erfolgt unter starkem Erwärmen sofort Umsetzung, und es scheiden sich dicke, klumpige Krystallmassen ab. Im Anfange enthalten diese freilich noch unverändertes schwefligsaures und salpetrigsaures Kali, aber wenn man die Massen in der Mutterlauge öfters durchschüttelt, so sieht man schon nach einiger Zeit, wie sich die Krystallklumpen zertheilen, und nach etwa 24stündigem Stehen ist in dem nun abfiltrirten, aus feinen, glänzenden Nadeln bestehenden Product weder schwefligsaures, noch salpetrigsaures Kali mehr nachzuweisen; unter Entwicklung von Gasen, die ich jedoch bis jetzt noch nicht genauer untersuchen konnte, ist Alles in sulfammonsäure Salze verwandelt worden, die übrigens auch beim längeren Stehenbleiben in der Flüssigkeit noch weiter ihre For-

men verändern, indem sie schliesslich unter Sauerwerden der vorher neutralen Lösung eine feste Kruste von disulfammonsäurem Kali bilden. Der Hauptsache nach der gleiche Vorgang wird erhalten, wenn man concentrirte Lösungen von schwefligsaurem Kali oder Ammoniak mit einer alkoholischen Salpeterätherlösung versetzt, und auch durch Einleiten von salpetrigsaurem Gas oder von Stickoxydgas werden, im Widerspruche mit den früheren Angaben Fremy's, namentlich in alkalischen Lösungen von schwefligsaurem Kali ähnliche Umsetzungen hervorgerufen. Ich werde auf diese in einer späteren Mittheilung zurückkommen.

Dem indifferenten Verhalten des salpetrigsauren Aethyläthers zu schwefliger Säure, das auch von Hrn. Chapman angegeben wird, gegenüber tritt nun zunächst die von letzterem beobachtete Reaction des Salpetrigsaure-Amyläthers ganz charakteristisch hervor. Die Einwirkung der schwefligen Säure, die bei der Aethylverbindung erst durch die Gegenwart einer starken Base hervorgerufen werden muss, gelingt bei der Amylverbindung auch ohne dieselbe. Nach den Angaben des Hrn. Chapman erhitzt sich die Masse dabei sehr stark und Ströme von Stickoxyd entweichen, während ein stickstoffreies Product (schwefelsaurer Amyläther) hinterbleibt. Ich hege keinen Zweifel, dass auch hier zuerst die Amylverbindungen von Schwefelstickstoffsäuren entstehen, die aber bei der erhöhten Temperatur in Stickoxydgas und Schwefelsäure-Amyläther zerfallen, wie ja das nach dem Verhalten der Kalisalze mancher Schwefelstickstoffsäuren nicht mehr auffallend sein kann. Vielleicht gelingt es, durch starkes Abkühlen der Reactionsgefässe, durch Anwendung einer mit vielem Alkohol verdünnten Salpetrigsaure-Amylätherlösung und durch Vermeiden der Gegenwart von Wasser derartige Schwefelstickstoff-Amylverbindungen zu isoliren, die den bis jetzt bekannten Kalisalzen entsprechen. Jedenfalls werde ich in der nächsten Zeit dahin zielende Versuche in Angriff nehmen.

Freiburg, 20. Mai 1871.

## 150. Th. Zincke: Ueber eine neue Reihe aromatischer Kohlenwasserstoffe.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

### II. Abhandlung.

Oxydation des Diphenylmethans und des Benzyltoluols.  
(Eingegangen am 22. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

In meiner ersten Mittheilung über die betreffenden Kohlenwasserstoffe habe ich die Oxydationsproducte derselben nur vorübergehend