

Kalk, Schwefeleisen und Eisenoxydhydrat als Aschenbestandtheile enthalten, was sehr häufig der Fall ist. Dass unter diesen Umständen beim Verbrennen an der Luft auch andere Processe als blosse Kohlensäure-Bildung aus dem Kohlenstoffe des Graphites und dem Sauerstoffe der Luft vor sich geben, braucht nicht erst erwähnt zu werden.

Welche Differenzen man im Kohlenstoffgehalte bekommen kann, je nachdem man einmal die gebildete Kohlensäure wägt, oder den Kohlenstoff aus der Differenz bestimmt, zeigen folgende Beispiele:

Graphit aus Soda-Rohlauge gab:

	Glühverlust.	Direct bestimmt.
C	81.08 pCt.	79.7 pCt.

Die Asche war nach dem Verbrennen des Graphits an der Luft blutroth und enthielt Eisenoxydul.

Graphit von Kailwang im Paltenthale in Steiermark gab:

	Differenz.	Direct bestimmt.
C	43.6 pCt.	41.97 pCt.

Dieser Graphit enthielt 6.4 pCt. kohlensauerer Kalk.

Graphit von Sct. Lorenzen in Steiermark enthielt:

	Differenz.	Direct bestimmt.
C	68.6 pCt.	69.1 pCt.

Dieser Graphit enthielt 2.10 pCt. Kupferkies.

Sobald meine Arbeiten über Graphit und Graphitsäure und über die Bildung des Graphites aus Rohlauge beendet sind, werde ich ausführlicher darüber berichten.

Wien, Laboratorium des Prof. Bauer.

120. Jul. Post: Vorläufige Mittheilungen über Orthonitrophenolsulfosäuren, Amidophenolsulfosäuren und ein neues Nitrophenol.

(Eingegangen am 23. März; verlesen in der Sitzung von Herrn Oppenheim.)

Auf meinen Bericht (s. d. Berichte V. 852) über eine neue Nitrophenolsulfosäure aus Orthonitrophenol bemerkte Schiff in einer Correspondenz (d. Ber. V. 1055), dass diese Säure bereits von Koerner dargestellt und im „*Giornale di Science naturali ed economiche di Palermo*“ beschrieben sei. Diese Zeitschrift ist so wenig bekannt (sie befindet sich nicht einmal in der Königl. Bibliothek in Berlin), dass Koerner selbst in einem neuerlichen Abdrucke seiner Arbeit in der „*Gazzetta Chimica*“ bemerkt, keine italienische, ja keine europäische Zeitschrift habe von derselben Notiz genommen. Auch der „Jahresbericht“ hat sie nicht beachtet. Als ich jene Mittheilung von

Schiff las, hatte ich bereits das saure und neutrale Bleisalz, die neutralen Salze des Kupfers, Natriums, Bariums und Calciums untersucht. Die letzteren drei befanden sich auch unter den von Koerner studirten. Während die Angaben über den Wassergehalt des Natrium- und Bariumsalzes bei ihm und mir übereinstimmen, hat Koerner für das Kalksalz die Formel $C_6 H_3 (NO_2) \left. \begin{matrix} O \\ SO_2 O \end{matrix} \right\} Ca + H_2 O$ ¹⁾ aufgestellt, während ich $2\frac{1}{2} H_2 O$ gefunden hatte (d. Ber. V. 852). Ein neuer Versuch mit einer grösseren Menge vielfach umkrystallisirten Salzes hat meine Angabe bestätigt. Koerner hatte nur bis 170° erhitzt, während das Salz einen grossen Theil seines Wassers erst bei 270° verliert. Die Bestimmung wird dadurch sehr erschwert, dass es vollständig entwässert, selbst über Schwefelsäure mit grosser Begier Wasser anzieht. Ich behalte mir eine genaue Beschreibung der Salze, namentlich des eigenthümlichen Verhaltens der Bleisalze bis zum Abschlusse vergleichender Untersuchungen vor, die ich zwischen dieser und der sehr ähnlichen isomeren Säure aus Nitrophenol (Schm. 45^o) unternommen habe. In Betreff der Darstellung der Orthonitrophenolsulfosäure, bei der Koerner behufs Reinigung Thierkohle und Aether anwenden musste, sei nur noch bemerkt, dass dieselbe vortrefflich ohne Anwendung dieser Mittel gelingt, wenn man beim Einfügen des Orthonitrophenols nicht nur nicht erwärmt, sondern auch die Reactionswärme möglichst zu mildern sucht. Die Anwendung eines bedeutenden Ueberschusses von Schwefelsäure schadet nicht; längeres Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur befördert die Bildung von Sulfosäure, zugleich aber auch eine weitere Zersetzung. Will man diese vollständig vermeiden, so muss man die Mischung von Schwefelsäure und Orthonitrophenol gleich weiter verarbeiten. In diesem Fall ist ein nicht unbeträchtlicher Theil des letzteren unangegriffen geblieben. Derselbe stört aber gar nicht und wird vollständig wiedergewonnen, wenn man, wie folgt, verfährt: Das erwähnte Gemisch wird in Wasser gegossen, filtrirt und mit gestossenem Marmor behandelt, dadurch die Schwefelsäure entfernt und das Kalksalz des Nitrophenols und der Nitrophenolsulfosäure gebildet. Setzt man zu der Lösung derselben Chlorbarium, so fällt das sehr schwer lösliche Barytsalz der Nitrophenolsulfosäure als rothbraunes Krystallpulver vollständig aus, während Nitrophenolbarium gelöst bleibt. Durch Zersetzung des letzteren mit einer Säure wird alles unangegriffene Nitrophenol wiedergewonnen. Setzt man zu dem Nitrophenolsulfobarium nach und nach soviel starkverdünnte Schwefelsäure, bis die rothbraune Farbe desselben in matt-

¹⁾ Koerner's Angabe in beiden Veröffentlichungen lautet: „Gr. 0,8532 di sale perdevano a 170° gr. 0,2032 di acqua corrispondente a 7,12 pCt. mentre la formula s'chiede 6,54 pCt.“. Dieselbe enthält einen Fehler, denn einem Wasserverluste von 0,2032 Gr. auf 0,8532 Salz entsprechen etwa 24 pCt.

gelb übergegangen ist, so hat man mit geringem Verluste eine wässrige Lösung der Säure gewonnen, aus der dieselbe gleich in schönen grossen Prismen krystallisirt.

Kolbe und Gauhe haben bekanntlich durch Nitrirung von Parasulfophenol dieselbe Säure bekommen, welche Kekulé durch Sulfurirung von gewöhnlichem Nitrophenol darstellte. Durch Nitrirung von Metasulfophenolkalium habe ich ebenfalls eine Säure erhalten, welche mit der durch Sulfurirung von Orthonitrophenol gebildeten identisch zu sein scheint. Jedoch wünsche ich erst mehrere Salze derselben genau zu untersuchen, bevor ich die Identität bestimmt ausspreche.

Armstrong hat gefunden, dass bei der Behandlung der Nitrophenolsulfosäure aus Nitrophenol (Schm. 45°) mit Chlor und Brom eine verschiedene Reaction eintritt, je nachdem man in wässriger oder alkoholischer Lösung arbeitet. Im ersten Falle wird die Sulfogruppe und ein Atom Wasserstoff eliminirt und zwei Chlor- resp. Bromatome treten in das Benzol ein. Im zweiten Falle wird nur ein viertes Wasserstoffatom substituirte, es bildet sich Chlor- resp. Bromnitrophenolsulfosäure. Jod dahingegen wirkt sowohl in wässriger wie in alkoholischer Lösung nur im letzten Sinne, es bildet sich stets Jodnitrophenolsulfosäure. Ich werde in gleicher Weise die andere Nitrophenolsulfosäure aus Orthonitrophenol untersuchen.

Interessant für die Frage der Beeinflussung von substituierenden Bestandtheilen im Benzol auf neu eintretende von entgegengesetztem Charakter, war die Untersuchung der Amidophenolsulfosäuren. Von den beiden Nitrophenolen ausgehend kann man auf zwei verschiedenen Wegen zu diesen Körpern gelangen; und die bisherige Ansicht über die Art der Beeinflussung lässt erwarten, dass diese beiden Wege jedesmal zu verschiedenen Substanzen führen. Wird nämlich Nitrophenol amidirt und darauf sulfurirt, so müsste ein Amidosulfophenol entstehen, welches verschieden ist von dem durch Amidirung der aus demselben Nitrophenol dargestellten Nitrophenolsulfosäure erhaltenen; dasselbe gilt von Orthonitrophenol. Ich habe diese Operationen mit beiden Nitrophenolen vorgenommen und dabei vier Amidosulfophenole erhalten, von denen merkwürdigerweise die aus einem und demselben Nitrophenol derivirenden jedesmal identisch zu sein scheinen. Ich kann das letztere noch nicht bestimmt aussprechen, da alle diese Körper weder mit Säuren noch mit Basen ausgeprägte, zur Untersuchung geeignete Verbindungen eingehen, und somit erst die ferneren Substitutionsproducte eine sichere Entscheidung hierüber gestatten. Mehrere Schwefelbestimmungen haben für alle vier Verbindungen die Formel

$$\text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \text{SO}_2 \\ \text{OH} \end{array} \text{OH}$$
 bestätigt. Da je zwei Paare derselben in Aussehen,

Krystallform, Löslichkeit, soweit die letztere beim Umkrystallisiren zu erkennen, übereinstimmten, so konnten vorläufig nur genaue Wasser- und Löslichkeitsbestimmungen für die Entscheidung der Identitätsfrage zu Hülfe genommen werden. Auch diese sind noch nicht beendet, da, wahrscheinlich wegen der Entstehung von Hydrat und Anhydrid nebeneinander, die Wasserbestimmungen bisher zu keinem auf die Formel gut passenden Gehalte führten und da andererseits, wegen der Schwerlöslichkeit und Leichtzersetzlichkeit beim Eindampfen auch die Löslichkeitsbestimmungen einen längeren Zeitraum in Anspruch nehmen.

Salzsaures Orthoamidophenol in kleinen Mengen in rauchende Schwefelsäure gefügt, löst sich unter Erwärmung darin auf; die Salzsäure perlt dabei heraus und kann durch kurze Erwärmung auf dem Wasserbade vollständig entfernt werden. Giesst man die Mischung nun in kaltes Wasser, so scheidet sich die Orthoamidophenolsulfosäure als schneeweisses krystallinisches Pulver fast vollständig ab. Durch öftere Umkrystallisation erhält man sie in ganz kleinen derben Würfeln, zum grössten Theil in Form feiner, weicher, atlasglänzender Nadeln. Die kleinen sich zuerst bildenden Würfel gehen, wieder gelöst, in die Form der Nadeln über. Schon bei blossem Kochen findet eine geringe Zersetzung statt; die Lösung wird erst hell, dann dunkelroth und die Krystalle erhalten eine etwas graue Färbung. In kaltem Wasser ist dieser Körper sehr wenig löslich, bei 15° erfordert ein Theil etwa 2800 Theile Wasser. In siedendem Wasser ist der Grad der Löslichkeit ein mittlerer. — Die Wasserbestimmungen ergaben meistens $7\frac{1}{2}\%$, während die Formel $8,6\%$ für ein Molekül H_2O verlangt. Ich vermute, wie bereits angedeutet, dass die kleinen Würfel, welche sich beim Umkrystallisiren jedesmal im Anfange bilden, anhydritisch sind und den Wassergehalt herabstimmen. Nur bei langsam und aus kalter Lösung auskrystallisirter Substanz wird sich ein zur Wasserbestimmung geeigneteres Material gewinnen lassen. — Da sich nach der Behandlung mit rauchender Schwefelsäure immer die freie Verbindung abschied, so ist an keine Verbindung des an sich schon so sauren Körpers mit Säuren zu denken. Mit Alkalien und alkalischen Erden findet Vereinigung statt. Kohlensaures Kalium wird unter Aufbrausen zersetzt; aber gleichzeitig findet eine so weitgehende Zersetzung der Substanz selbst statt, dass an eine Untersuchung nicht zu denken ist. Es wurde versucht, zur Darstellung des Barytsalzes die wässrige, bereits dunkelbraun gefärbte Lösung im luftleeren Raume einzudampfen. Die Zersetzung schritt aber nichtsdestoweniger rasch fort. Denselben Erfolg hatte ein Versuch, durch langsames Verdunsten über Schwefelsäure zur Untersuchung geeignete Krystalle zu gewinnen. Es hinterblieb ein schwarzer Syrup.

Alle die genannten Eigenschaften theilt das Amidosulfophenol, welches durch Amidirung der aus Orthoamidophenol dargestellten Nitro-

phenolsulfosäure gewonnen wurde. Die Darstellung geschah mittelst Zinn und Salzsäure, da die Behandlung mit Schwefelammonium zu keinem Resultate führte. Das Amidosulfophenol schied sich beim Erkalten der salzsauren Lösung in weissen, weichen, glänzenden Nadeln ab. Die erste Wasserbestimmung dieses Körpers vor einer Umkrystallisation führte zu $8.42 \frac{\text{g}}{\text{g}}$ (1 Mol. H_2O entsprechen $8.69 \frac{\text{g}}{\text{g}}$). Aber bei späteren Krystallisationen wurde stets viel weniger Wasser gefunden.

Amidophenol, aus bei 45° schmelzendem Nitrophenol gewonnen, löst sich gleichfalls in rauchender Schwefelsäure unter Erwärmung auf und färbt dieselbe dabei schön dunkelroth. Beim Verdünnen mit Wasser scheiden sich auch hier bereits Krystalle aus, deren Menge beim Erkalten zunimmt. Aber dieses Amidosulfophenol ist bedeutend löslicher, als das der Orthoverbindung. Die von den ausgeschiedenen Krystallen durch Filtration getrennte Mutterlauge wird mit Chlorbarium versetzt, bis alle Schwefelsäure ausgefällt und durch Salzsäure ersetzt ist. Aus der eingedampften Lösung scheiden sich, wie anfangs aus der schwefelsauren, kleine derbe Würfel ab, die das Licht stark reflectiren. Sie sind anfangs farblos mit einem röthlichen Scheine, und werden bei weiterem Umkrystallisiren mehr und mehr roth, zuletzt dunkelbraun. Man kann dieser Zersetzung dadurch begegnen, dass man in einem Wasserstoffstrome eindampft. Dann haben die Krystalle stets ein farbloses glänzendes Aussehen, krystallisiren in schönen, grossen, regelmässigen, schiefen Würfeln, wie der Doppelspath und erreichen oft eine Grösse von etwa 8 Cubikcentimetern. Wiewohl auch hier der Wassergehalt noch verschieden gefunden wurde, so deuteten doch die meisten Bestimmungen auf $\frac{1}{2}$ Molekül Wasser, entsprechend $4.55 \frac{\text{g}}{\text{g}}$.

Alle diese Eigenschaften characterisiren auch das aus Nitrophenolsulfosäure (aus bei 45° schmelzendem Nitrophenol) durch Reduction mit Zinn und Salzsäure erhaltene Amidosulfophenol. Beide Verbindungen geben, wie ihre entsprechenden Isomeren, mit Basen Verbindungen, die aber so zersetzlich sind, dass sie sich der Untersuchung entziehen. — Eine genaue vergleichende Löslichkeitsbestimmung durch Verdunstung im Exsiccator wird auch für dieses Paar zur Entscheidung über Identität und Nichtidentität beitragen.

Bei keiner der beiden Sulfurirungen wurde die Bildung von mehr als einem Körper beobachtet.

Schliesslich theile ich noch mit, dass bei der Nitrirung von Phenol neben den beiden bereits bekannten, noch ein drittes, sehr niedrig schmelzendes Mononitrophenol entsteht. Apotheker Siebert in Orb, der mir eine grössere Menge von Nitrophenol dargestellt hat, übersandte mir ein schon roh gereinigtes Oel, welches in ganz geringer Quantität mit den letzten Theilen des Nitrophenols beim Abdestilliren

desselben mit Wasserdämpfen übergeht. Durch heisses Wasser gelang es die grösste Menge des bei 45° schmelzenden Nitrophenols davon zu trennen und durch häufige Bindung an Kali, darauf folgende Zersetzung mit Schwefelsäure und Destillation mit Wasserdämpfen zu reinigen. Zuletzt wurde das aus zinnoberrothen Nadeln bestehende Kaliumsalz aus Alkohol umkrystallisirt und analysirt. Es wurden gefunden $21.85 \frac{\text{g}}{\text{g}}$ Kalium. Die Formel verlangt 22.03 . Die Wasserbestimmung ergab $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, nämlich $4.72 \frac{\text{g}}{\text{g}}$ (gefordert $4.83 \frac{\text{g}}{\text{g}}$). Doch möchte ich die letztere Mittheilung über den Wassergehalt mit Vorbehalt machen, da der Schmelzpunkt zeigte, dass die Verbindung noch nicht vollständig rein war. Dieselbe schmolz zwischen -7° u. $+2^{\circ}$. Es scheint mir aber die Existenz eines dritten Nitrophenols nachgewiesen zu sein, denn der Einwurf, die Substanz, welche ich unter Händen hatte, sei ein Gemisch der beiden bekannten Nitrophenole, ist dadurch beseitigt, dass dieselbe oft und mit Leichtigkeit mit Wasserdämpfen überdestillirt wurde. Nur die geringe Menge des neuen Kaliumsalzes, die mir zur Verfügung stand, hält mich ab, der Analyse volle Beweiskraft zuzuschreiben.

Man hat in der letzten Zeit Nitrirungen vorgenommen, welche dadurch ein reines und vollständig unzersetztes Product gaben, dass Eisessig als Lösungsmittel angewandt wurde. Ich beabsichtige auch bei einer neuen Nitrirung des Phenols nach dieser Vorschrift zu arbeiten, werde dadurch die lästigen höheren Nitroproducte vermeiden und vielleicht eine grössere Menge des neuen Nitrophenols erhalten. — Bei dem bisher üblichen Verfahren ist die Ausbeute eine so geringe, dass man an eine gründliche Durchforschung des Körpers nicht denken kann.

Göttingen, 21. März 1873.

121. Theodor Petersen: Betrachtung über die Chinonkörper.
(Eingegangen am 24. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Vor wenigen Tagen hatte ich die Ehre, der Gesellschaft in einer grösseren Abhandlung darzuthun, dass die beiden Oxhydroxygruppen im Resorcin 1.3, im Brenzcatechin 1.2 und im Hydrochinon 1.4 gestellt sind, überhaupt die drei Reihen disubstituirt Benzolkörper scharf und, wie ich glaube, unanfechtbar zu kennzeichnen. Von der grossen Menge sich sofort ergebender Schlussfolgerungen wurden nur einige zunächst liegende schliesslich resümirte, denn die Arbeit durfte nicht länger liegen bleiben, da bereits einige meiner Resultate bekannt geworden waren. So konnte ich bezüglich der Chinone nur Weniges einfließen lassen, obgleich die neue Schreibweise des Hydrochinons