

dabei ist es doch schwierig, sie von syrupartiger Substanz abzuscheiden. Diese zwischen Löschpapier abgepressten und in Aether aufgelösten Krystalle scheiden sich beim Verdampfen des Letzteren in schönen, weissen Nadeln aus, die sich strahlenförmig gruppieren. Die Analyse dieser Säure ist noch nicht vollendet; aber sie ist ganz gewiss die Bioxymalonsäure. Sie ist sehr leicht in Weingeist, Aether und Wasser löslich und schmilzt bei 96° ; bei der Erhöhung der Temperatur aber tritt scheinbar die Zersetzung ein unter Entwicklung von Gas. Beim Erkalten der Röhre, in welcher das Schmelzen vorgenommen war, krystallisirt die Substanz nicht mehr. Gegenwärtig bin ich damit beschäftigt, einen Weg zur Gewinnung von Monobrommalonsäure zu finden, sowie mit der Untersuchung der Bioxymalonsäure.

122. **Henry E. Armstrong: Vermischte Mittheilungen aus dem Laboratorium der London Institution.**

(Eingegangen am 26. März.)

I. Ueber die Darstellung der Haloödderivate der Nitrophenolsulfonsäuren.

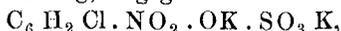
Nach den Beobachtungen der HH. Petersen und Baehr-Pre-dari wird bekanntlich die Monosulfonsäure des festen Chlorphenols durch Einwirkung der Salpetersäure in das bei 81° schmelzende Dinitrochlorphenol übergeführt; wie sie aber ausdrücklich bemerken, wurde die Bildung einer Chlornitrophenolsulfonsäure nie constatirt. Es kann aber die Entstehung des Dinitrochlorphenols aus der Chlorphenolsulfonsäure nur dann schrittweise verfolgt werden ¹⁾, wenn wir zur Auffindung dieses Zwischengliedes — der Nitrochlorphenolsulfonsäure — gelangt sind; ich habe daher, gemeinschaftlich mit Hrn. Dr. Prevost, die Einwirkung der Salpetersäure auf das chlorphenolsulfonsaure Kali der Prüfung unterzogen, da nach meiner Erfahrung zu erwarten stand, dass wohl auf diese Weise das Kalisalz der erwünschten Verbindung zu erhalten sei.

Zur Bereitung der Sulfonsäure wurde das Gemisch der zwei Monochlorphenole, welches durch Einwirkung des Chlors auf Phenol er-

¹⁾ Ich habe mich durch vorläufige Versuche überzeugt, dass es in manchen Fällen gelingen wird, aus den Haloödnitrophenolsulfonsäuren das zu Grunde liegende Haloödnitrophenol zu erhalten, und zwar durch Erhitzen mit Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren. Es ermuthigt mich diese Beobachtung, die Bildung der Dinitrochlorphenole aus den zwei isomeren Chlorphenolen vermittelst der Sulfonsäuren zu verfolgen, und zu diesem Ende beabsichtige ich, die Chlorphenolsulfonsäuren zu reduciren und die erhaltenen Phenolsulfonsäuren zu untersuchen, sodann auch — so möglich die Nitrochlorphenole aus den Nitrochlorphenolsulfonsäuren abzuscheiden. Wohl ist es zu erwarten, dass auf diese Weise wichtige Fingerzeige zur Deutung der Isomerieverhältnisse in der Phenolreihe erhalten werden.

halten wird, direkt benutzt. Hierzu setzten wir zuerst nur die Hälfte der theoretisch nöthigen Menge englischer Schwefelsäure; nach mehrstündigem Erwärmen im Wasserbade wurde das Produkt in Wasser gegossen und das noch unangegriffene Chlorphenol, nachdem es von der wässerigen Lösung der Sulfonsäure getrennt worden war, nochmals mit Schwefelsäure zusammengebracht u. s. w. Bei der Untersuchung der zwei auf diese Weise erhaltenen Portionen Sulfonsäure zeigte sich bald das gewiss nicht uninteressante Resultat, dass das flüssige Chlorphenol hauptsächlich und zuerst von der Schwefelsäure angegriffen und in Sulfonsäure übergeführt sei. Durch fractionirte Krystallisation erhielten wir die Kalisalze der aus den zwei isomeren Chlorphenolen entstehenden Sulfonsäuren im Zustande der Reinheit, und aus beiden gelang es uns bald die entsprechenden Mononitrochlorphenolsulfosalze zu erhalten.

Es ist das aus dem von Petersen zuerst dargestellten chlorphenolsulfonsaurem Kali entstehende chlornitrophenolsulfonsaure Kali, $C_6H_2Cl.NO_2.OH.SO_3K$, eine in schwerlöslichen gelben Nadeln krystallisirende Verbindung; dagegen bildet das Dikaliumsalz,



leichtlösliche, lange, prachtvoll rothe Nadeln. Durch Salpetersäure wird dieses chlornitrophenolsulfonsaure Kali in das bei 81° schmelzende Dinitrochlorphenol übergeführt.

Das aus dem flüssigen Chlorphenol entstehende chlornitrophenolsulfonsaure Kali wird auch in Gestalt von schwerlöslichen gelben Nadeln erhalten; es stellt aber das Dikaliumsalz kleine, orangerothe, vierseitige Krystalle dar. Von Salpetersäure wird es in das bei 111° schmelzende Dinitrochlorphenol übergeführt, und durch Einwirkung des Chlors wird es in das bei 121° schmelzende Dichlornitrophenol verwandelt.

Auch haben wir das rohe Bromphenol, welches unzweifelhaft ein Gemisch wenigstens zweier isomerer Verbindungen darstellt, mit Schwefelsäure behandelt; aus den Kalisalzen der erhaltenen Sulfonsäuren haben wir sodann durch Nitrirung die Kalisalze zweier isomeren Bromnitrophenolsulfonsäuren gewonnen.

Die vollständige Beschreibung unserer Versuche soll gegeben werden, sobald die vergleichende Untersuchung der verschiedenen Salze oben genannter Sulfonsäuren und ihrer Umwandlungsprodukte zu Ende geführt worden ist.

II. Bromphenol aus Bromanilin.

Die meisten der bisher dargestellten Phenolderivate sind bekanntlich aus dem Phenol selbst direkt erhalten worden, und es existiren verhältnissmässig wenige Uebergänge, welche zur endgültigen Feststellung der Constitution der Glieder dieser Körperklasse von Belang

sind. Um einen Beitrag zur Ausfüllung dieser Lücke zu liefern, habe ich die Untersuchung der aus den isomeren Brom- und Dibromanilinen erhaltenen Bromphenole begonnen. Gemeinschaftlich mit Hrn. Dr. Prevost habe ich Bromanilin aus Bromacetanilid nach der Griess'schen Methode in Bromphenol verwandelt; sodann wurde das Produkt, da uns nur eine geringe Menge zur Verfügung stand, zur Charakterisirung nitriert. Auf diese Weise erhielten wir ein bei 117° schmelzendes Bromdinitrophenol, welches sich mit dem aus α -Dinitrophenol und Brom dargestellten Brom- α -Dinitrophenol durchweg identisch zeigte.

Wir beschäftigen uns augenblicklich damit, grössere Quantitäten dieses Bromphenols darzustellen und hoffen, binnen Kurzem weitere Angaben über seine Eigenschaften machen zu können; auch werden wir zur Controlirung das Chloranilin untersuchen.

III. Ueber Steinkohlentheerkresol.

Schon im Juni vorigen Jahres habe ich der hiesigen chemischen Gesellschaft vorläufig über Versuche berichtet, welche ich gemeinschaftlich mit Hrn. Field zur Entscheidung der Natur der im Steinkohlentheeröl enthaltenen Kresole unternommen hatte. Zu dem Ende wurde das Gemisch der Sulfonsäuren untersucht, welches entsteht, wenn man das rohe Kresol während mehrerer Stunden im Wasserbade erwärmt. Bis jetzt haben wir die Gegenwart nur zweier der drei bekannten Kresole konstatiert; das gänzliche Fehlen des dritten ist aber zur Zeit noch nicht bewiesen. Wir haben grosse Quantitäten der Kalisalze der Kresolsulfonsäuren im Zustande der Reinheit erhalten, und, was von einiger Wichtigkeit sein mag, es ist uns gelungen, durch Erhitzen dieser mit Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren die Kresole wieder auszuschcheiden.

Ueber eine Anzahl Brom- und Nitroderivate, sowohl der Kresole, wie der Kresolsulfonsäuren des Steinkohlentheeröls wird in einer Abhandlung, welche der hiesigen chemischen Gesellschaft binnen Kurzem vorgelegt wird, berichtet. Es mag aber ferner erwähnt werden, dass das zur Zeit bekannte Trinitrokresol kein Derivat des Parakresols sei; es ist uns nämlich bis jetzt auf keine Weise gelungen, das aus Parakresolsulfonsäure erhaltene Dinitroparakresol weiter zu nitriren, wogegen sich das zweite Kresol des Steinkohlentheers mit Leichtigkeit in Trinitrokresol überführen lässt.

IV. Ueber die Einwirkung des ameisensauren Natrons auf benzoldisulfonsaures Kali.

Bekanntlich wird aus dem benzoldisulfonsauren Kali durch Destillation mit Cyankalium das Nitril der Terephtalsäure gewonnen. Sehr wahrscheinlich ist aber dieses kein normaler Uebergang; aus

diesem Grunde schien es von besonderem Interesse zu sein, das Verhalten des benzoldisulfonsauren Kalis gegen ameisensaures Natron zu untersuchen.

Beim Schmelzen des Gemisches der zwei Salze entwickelte sich ein unerträglicher Geruch nach flüchtigen Schwefelverbindungen. Zur Isolirung der möglichenfalls gebildeten Säure wurde die Schmelze in Wasser gelöst, die Lösung angesäuert, und, nachdem eine Zeitlang in einer offenen Porzellanschale gekocht worden war, mit Aether geschüttelt. Beim Abdestilliren des Aethers wurden aber nur Spuren eines Rückstandes zurückgelassen.

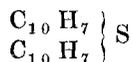
Bei einem zweiten Versuch wurde die Schmelze mit Wasser behandelt, sodann Salzsäure hinzugefügt und, nachdem vollständig abgekühlt worden war, das Ungelöste abfiltrirt und mit Ammoniak ausgekocht. Aus der abfiltrirten ammoniakalischen Lösung wurde auf Zusatz einer Säure eine ganz geringe Menge einer Säure gefällt, welche die Eigenschaften der Terephtalsäure besass.

Im Ganzen wurden circa 50 Gramm benzoldisulfonsaures Kali verarbeitet, und es ist somit aus diesen Versuchen zu schliessen, dass beim Schmelzen dieses Salzes mit ameisensaurem Natron keine schätzbare Menge einer Dicarbonsäure gebildet wird. Es kann aber immerhin sein, dass die richtigen Bedingungen zur Bildung dieser Säure von mir nicht getroffen worden sind.

V. Ueber Naphtylsulfide.

Um zu versuchen, ob vielleicht ein Schwefelcyannaphtyl zu erhalten sei, wurde ein Gemisch eines Moleküls trocknen Schwefelcyankaliums mit einem Molekül α -naphtalinsulfonsauren Kaliums destillirt. Man erhielt eine ziemlich bedeutende Menge eines übelriechenden Oeles, welches zur Entfernung noch anhängenden Naphtalins längere Zeit in einer Porzellanschale mit Wasser gekocht, sodann mehrmals aus einem Gemisch von Schwefelkohlenstoff und Alkohol umkrystallisirt wurde.

Die auf solche Weise gereinigte Verbindung bildet lange weisse Nadeln, welche bei circa 100° schmelzen; in Alkohol ist sie sehr schwer, aber in Schwefelkohlenstoff und Eisessig leicht löslich. Bei der Analyse wurden Zahlen erhalten, welche einer Verbindung von der Formel



entsprechen.

Aus β -naphtalinsulfonsaurem Kalium wurde auf ähnliche Weise ein in Schwefelkohlenstoff-Alkohol weit weniger lösliches Produkt, welches auch höher schmolz, erhalten. Es ist dieses wohl das isomere β -Naphtylsulfid.

Es wurden diese Versuche schon vor zwei Jahren ausgeführt; da es mir aber immer noch gänzlich an Zeit fehlt, die Untersuchung fortzusetzen, gebe ich diese Andeutungen, in der Hoffnung, dass sie vielleicht einem Anderen bei Gelegenheit von Versuchen über diesen Gegenstand von Nutzen sein mögen.

123. Th. Lettenmayer und C. Liebermann: Eigenthümliches Vorkommen von Huminsäure.

(Mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Von Hrn. Oberförster Gottschick wurde uns gütigst ein Stück Buchenholz zur Untersuchung übergeben, dessen Oberfläche über mehrere Quadratzoll hin mit einer 1—2^{mm} dicken, schwarzen, glasglänzenden, spröden Harzschicht bedeckt war. Diese Substanz war aus einem faulenden Buchenholzstocke von der vermodernden Stelle aus in eine darunter befindliche Baumfalte abgelaufen, in der sie erhärtet und vor dem Einfluss der atmosphärischen Feuchtigkeit geschützt geblieben war.

Das schwarze Harz erwies sich als mit brauner Farbe selbst in kaltem Wasser leichtlöslich; die Lösung reagierte alkalisch. Auf Zusatz einer Mineralsäure fiel eine in Wasser sehr schwerlösliche organische Säure in rostfarbenen Flocken aus, welche auf dem Wasserbade zu einer glasartigen braunen Masse eintrockneten. Die Säure enthielt eine Spur Stickstoff, 53.6 pCt. C und 4.9 pCt. H; sie ist nach dem Trocknen nicht allein in Wasser, Alkohol, Aether, Eisessig unlöslich, sondern löst sich alsdann auch in Alkalien nur schwierig auf.

Das ursprüngliche lösliche Harz ist ein Salzgemisch, welches diese Säure an Ammoniak, Kali und Natron gebunden enthält; daneben fanden sich geringe Mengen Kalk und Spuren von Thonerde und Eisen.

Offenbar liegt hier ein eigenthümliches Auftreten der Alkalisalze der stickstofffreien Huminsäure vor, wie es ähnlich nach Gmelin's (Lehrb. Bd. VII, S. 1856) Angaben Klaproth¹⁾ und später Smithson¹⁾ an „alkalischen Geschwüren kranker Bäume, besonders der Ulmen“ wahrgenommen haben.

¹⁾ Die Originalabhandlungen haben wir uns nicht verschaffen können.