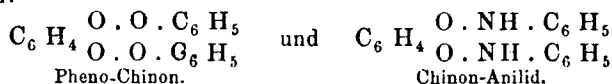


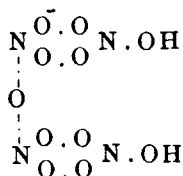
Als neue Analogie ergibt sich dann, dass Chinon bei Einwirkung auf Phenol und Anilin Substanzen von ähnlicher Natur erzeugt, nämlich:



Ich hoffe, noch Gelegenheit zu haben, das Verhalten der Stickstoffverbindungen unter den Bedingungen, welche die Hydroxyl-Derivate in so eigenthümlicher Weise verändern, allgemeiner zu behandeln.

Für heute sei nur noch der Hinweis darauf gestattet, dass es offenbar auch rein anorganische Verbindungen giebt, welche mit den hier beschriebenen in eine Klasse gehören. R. Weber hat vor Kurzem ein „Subhydrat der Salpetersäure“, kennen gelehrt, dessen Zusammensetzung durch die Formel  $\text{N}_4\text{H}_2\text{O}_{11}$  ausgedrückt wird\*).

Wenn man versucht, dessen Constitution wiederzugeben, so erhält man:



Diese Verkettung von Hydrat und Anhydrid durch die vorher in gegenseitiger Bindung anzunehmenden Sauerstoff-Atome ist eine ganz ähnliche, wie die bei dem Pheno-Chinon u. s. w. vorliegende. Man hat das Chinon mit Recht dem Ozon verglichen, was die Bindung der Sauerstoff-Atome in demselben anbelangt, und dürfte wohl keinen Anstand nehmen, diese Anschauung auf die Salpetersäure resp. deren Anhydrid zu übertragen; die Analogie der Constitution erklärt dann die Bildung ähnlicher Verbindungen von eigenthümlich loser Verkettung und demgemäss unbeständiger Natur.

## 226. Jul. Post: Eine neue Phenolsulfosäure.

(Eingesandt durch H. Hübner am 28. Octbr.; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

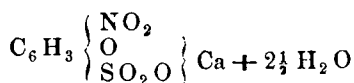
Kekulé hat (Zeitschr. f. Ch. 1867, 641) durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf das bei  $45^\circ$  schmelzende Nitrophenol eine Nitrophenolsulfosäure erhalten, die er durch einige Salze charakterisirt. — Kolbe und Gauhe haben (Ann. Chem. Pharm. 147, 71)

\*) Cfr. diese Berichte V, 804.

auf umgekehrten Wege durch Nitrirung von Phenolsulfosäure eine Nitrophenolsulfosäure dargestellt, welche Kekulé für identisch mit der seinigen erklärt (Zeitschr. f. Ch. 1867, 602).

Ich habe durch Behandlung von Orthonitrophenol (Schmelzp.  $110^{\circ}$ ) mit rauchender Schwefelsäure eine von der bekannten verschiedene Nitrophenolsäure erhalten und bin noch damit beschäftigt die Salze derselben genau zu untersuchen.

Fügt man (um zu rasche Reaction zu vermeiden) nach und nach das bei  $110^{\circ}$  schmelzende Nitrophenol in rauchende Schwefelsäure, so lösen sich die Krystalle schnell unter schwacher Erwärmung auf. Man lässt einige Zeit an einem kühlen Ort stehen und giesst dann die Säure in Wasser. Je stärker sich die Lösung von Nitrophenol und Schwefelsäure erwärmt und je länger sie stehen bleibt, um so stärker ist die Zersetzung (Geruch nach  $\text{SO}_2$ ), um so geringer die Ausbeute an Sulfosäure. In einer vorläufigen Notiz (diese Berichte 1872, 408) habe ich mitgetheilt, dass beim Kochen der Nitroderivate des Phenols und des Benzols mit Alkali Blausäure gebildet werde; ich habe dies Verhalten auch bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf die genannten Körperklassen wahrgenommen; aber auch hier ist die Feststellung des anderen Spaltungsproduktes noch nicht möglich gewesen. Braune, humusartige Flocken scheiden sich in demselben Maasse ab, wie sich Blausäure bildet. Die Blausäure wurde durch Berlinerblaubildung nachgewiesen. — Die wässrige Lösung der Nitrophenolsulfosäure und der überschüssigen Schwefelsäure wird zur Entfernung der Blausäure kurze Zeit gekocht und darauf mit Marmor die Schwefelsäure gebunden und zugleich das nitrophenolsulfosaure Calcium gebildet. Dasselbe scheidet sich nach Entfernung des Gypses in kurzen, biegsamen Nadeln von gelber Farbe und filziger Beschaffenheit aus. Die Krystalle sind zu runden Warzen vereinigt. Durch mehrmalige Umkrystallisation erhält man sie in ausgebildeter Form. Ueber Schwefelsäure getrocknet zeigt sich das Salz stark elektrisch. Beim Erhitzen wird es ziegelroth, nimmt abgekühlt aber wieder die ursprüngliche Farbe an. Die Kalk- und Wasserbestimmung lassen keinen Zweifel darüber, dass dem Salze die Formel:



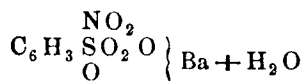
zukomme.

Im trockenen Zustande erträgt er eine Temperatur von  $270^{\circ}$ . Aus den letzten Mutterlaugen krystallisiren schöne rothe biegsame Nadeln. Nachdem in diesen die Abwesenheit der Sulfogruppe, aber die Gegenwart von Stickstoff analytisch nachgewiesen war, wurde die concentrirte Lösung der Krystalle durch  $\text{HCl}$  zersetzt. Die abgeschiedene Krystallmasse zeigte den Schmelzpunkt des Orthonitrophenols

Jene rothen, biegsamen Nadeln, die nach dem nitrophenolsulfosaurem Kalk erschienen, waren demnach nur Nitrophenol Calcium.

Das neue nitrophenolsulfosaure Calcium ist in kaltem Wasser schwer, in heissen mehr, in Alcohol sehr wenig löslich. Es färbt gelb, aber weit weniger als die Nitrophenolsalze.

Nachdem aus der Lösung des Kalksalzes durch Oxalsäure und Ammoniak der Kalk ausgefällt war, wurde durch kohlen-sauren Baryt, zuletzt durch Barytwasser das neutrale Barytsalz der neuen Sulfosäure gebildet. Es schied sich neben oxals. Baryt in gelben Flocken ab, die durch nachheriges Kochen krystallinisch werden. Ein Theil des Niederschlages wurde in Essigsäure gelöst und mit Barythydratlösung darauf wieder ausgefällt. Die andere Parthie wurde zur Umkrystallisirung in  $H_2O$  gelöst. Die grosse Schwerlöslichkeit machte dieses Reinigungsverfahren beinahe unmöglich. In beiden Fällen (im ersten nach kurzem Kochen) wurde ein gelbes glänzendes Pulver erhalten, dessen Körnchen unter dem Microscope das Ansehen von kleinen derben durchsichtigen Prismen hatten, welche das Licht diamantartig reflectirten. Die Analyse des Salzes führt zur Formel:



Aus der oxalsäuren Lösung der Säure wurde durch kohlen-saures Kupfer das Kupfersalz, durch kohlen-saures Blei das Bleisalz dargestellt. Beide zeigen schön ausgebildete Krystallformen. Ich bin noch nicht ganz sicher ob nicht verschiedene Krystallindividuen nebeneinander entstanden sind. Namentlich das Bleisalz besteht aus derben rothbraunen Prismen, vermischt mit weissen, glänzenden Nadeln. Ob die eine Form das neutrale, die andere das saure Salz darstellt oder ob die Verschiedenheit der Form von verschiedenem Wassergehalt begleitet ist, bleibt noch zu entscheiden. Ich werde hierüber, sowie über die entsprechende auf umgekehrten Wege (Nitrirung von Phenolsulfosäure) zu erhaltende Säure, deren saure und neutrale Salze u. s. w. demnächst berichten. Auch Versuche zur Bildung von Dinitrophenol- und Dinitrobenzolsulfosäure sowie die derselben entsprechenden Amide sind von mir eingeleitet.