

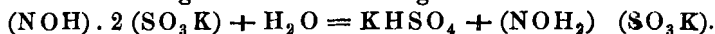
70. Ad. Claus: Zur Kenntniss der Schwefelstickstoffsäuren.

(Fortsetzung: Sulfaminsäuren.)

(Eingegangen am 13. März, verlesen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

An das Schwefelstickstoffsalz, welches ich in meiner vorigen Mittheilung unter dem Namen von disulphhydroxyazosäurem Kali kurz beschrieben habe, schliesst sich genetisch eine weitere Verbindung an, die ich ihrer Zusammensetzung entsprechend als:

Sulphhydroxylaminsäures Kali $(\text{NO}_2\text{H}_2) \cdot (\text{SO}_3\text{K})$, bezeichne. Dieselbe entsteht aus dem disulphhydroxyazosäurem Salz bei allen den früher für dasselbe angegebenen Zersetzungen: so namentlich beim freiwilligen Zerfall seiner reinen Krystalle, beim Kochen seiner wässrigen Lösung und bei der Einwirkung verdünnter Säuren. Die Reaction erfolgt nach der Gleichung:



Nach derselben soll gerade die Hälfte des Schwefelgehaltes des disulphhydroxyazosäuren Kali's als Schwefelsäure ausgeschieden werden, und der Berechnung gegenüber, die 10,49 pCt. verlangt, wurden als Mittel mehrerer Bestimmungen 10,9 pCt. Schwefel als Schwefelsäure gefunden.

Es lässt sich das sulphhydroxylaminsäure Kali von dem sauren schwefelsäuren Kali nicht direct durch einfache Krystallisation trennen: beide Salze scheinen etwa gleiche Löslichkeit in Wasser zu besitzen, und man muss daher den Umweg mittelst der Darstellung des Barytsalzes einschlagen. Durch Chlorbarium entfernt man zuerst die Schwefelsäure aus der sauren Lösung und erhält nun aus dem Filtrat auf Zusatz von Barythydrat den in Wasser unlöslichen Niederschlag von sulphhydroxylaminsäuren Baryt, sobald die freie Säure abgestumpft ist. Allein diese Barytverbindung scheint keine constante Zusammensetzung zu haben, sie enthält stets mehr Baryum, als der oben gegebenen Formel des Kalisalzes entspricht: Man zersetzt sie durch verdünnte Schwefelsäure in der Kälte, wobei die Sulphhydroxylaminsäure unverändert in die wässrige Lösung geht, und neutralisirt die letztere mit kohlen-säurem Kali.

Durch diese Eigenschaft, im freien Zustand, wenigstens in kalter wässriger Lösung, selbst bei Gegenwart freier Säure bestehen zu können, ist die Sulphhydroxylaminsäure von allen anderen (angenommenen) Schwefelstickstoffsäuren, soweit ich sie bis jetzt kennen gelernt habe, auf das Wesentlichste unterschieden, denn alle die anderen zerfallen, sobald ihren Salzen die Base entzogen wird, augenblicklich. Und wie andererseits die übrigen Schwefelstickstoffsalze, die sulfaminsäuren sowohl, wie die disulphhydroxyazosäuren, durch die Gegenwart von freiem Kalihydrat an Beständigkeit gewinnen, derart, dass manche von ihnen nur

in stark alkalischen Flüssigkeiten, also wahrscheinlich nur unter dem Einfluss von überschüssigem Kali bestehen können — so zeichnen sich dem gegenüber die sulfhydroxylaminsauren Verbindungen dadurch aus, dass sie im Gegentheil durch Kochen mit freiem Kali schnell vollkommen zersetzt werden. Bei dieser letzteren Zersetzung der Sulfhydroxylaminsäure durch Kochen mit Kali wird, wie ich analytisch belegt habe, sämmtlicher Schwefel in Schwefelsäure übergeführt, allein für den Stickstoff, das heisst für die Verbindungen, in denen dieser aus der Reaction hervorgeht, scheinen die Verhältnisse complicirterer Natur zu sein: Ammoniak wird freilich stets entwickelt, aber die Menge desselben ist meinen Bestimmungen nach keine constante, und ich fand sie in den Grenzen von $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$ des ganzen Stickstoffgehaltes schwankend; daneben wird freier Stickstoff und wahrscheinlich Stickoxydul entwickelt. Erinnern nun schon diese Thatsachen ganz entschieden an die Resultate, zu denen Lossen (Ann. Chem. Pharm. Suppl. VI, 237), bei seinen Untersuchungen über das Hydroxylamin, für die Zersetzung desselben durch Kalihydrat gelangte, so tritt die Uebereinstimmung noch schlagender hervor durch die Reactionen, welche eine mit etwas freiem Kali versetzte Sulfhydroxylaminsäure-Lösung gegen leicht reducirebare Metallsalze, namentlich Kupfer- und Silbersalze, zeigt. Und ich halte danach ohne jegliches Bedenken die hier beschriebene Säure, wie ich es auch durch den Namen Sulfhydroxylaminsäure ausgedrückt habe, in der That für die hydroxylirte Aminsäure der Schwefelsäure, ent-

sprechend der Strukturformel:

$$\begin{array}{c} \text{N}^{\text{OH}} \\ | \\ \text{H} \\ | \\ \text{S O}_3 \text{H.} \end{array}$$

Mit dieser Sulfhydroxylaminsäure ist also nun wenigstens ein Glied einer dritten Reihe von Schwefelstickstoffsäuren nachgewiesen. Die hierher gehörigen Verbindungen, zu denen namentlich auch die bis jetzt noch hypothetische Aminschwefelsäure: $(\text{NH}_2) \cdot (\text{SO}_3 \text{H})$ zu rechnen ist, fasse ich vorläufig unter dem Namen Sulfaminsäure zusammen. Von den Sulfaminsäuren und den Sulfoxyazosäuren, in denen nach meiner Ansicht unzweifelhaft fünfwerthiger Stickstoff enthalten ist, halte ich sie wesentlich dadurch verschieden, dass in ihnen dreiwertiger Stickstoff anzunehmen ist. —

Freiburg i. B., 10. März 1871.

71. H. Salkowski: Ueber die Constitution der Chrysanissäure.
(Eingegangen am 13. März 1871; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Kekule habe ich eine Reihe von Versuchen unternommen, welche die Aufklärung der Constitution