

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, sämtlicher 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.

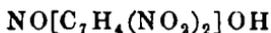
71. H. Salkowski: Ueber die Constitution der Chrysanissäure.
(Eingegangen am 13. März 1871; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

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

der Chrysanissäure zum Zweck haben. Wengleich die in Bonn begonnene und im hiesigen Universitäts-Laboratorium fortgesetzte Untersuchung noch nicht zum vollständigen Abschluss gelangt ist, so halte ich es doch für geeignet, die bis jetzt gewonnenen Resultate, welche im Wesentlichen die Lösung der gestellten Aufgabe enthalten, hier vorläufig mitzuthemen.

Die Chrysanissäure, ein Product der Einwirkung rauchender Salpetersäure auf Nitroanissäure, erhielt von Cahours^{*)}, ihrem Entdecker die Formel $C_7H_5N_3O_7$, welche der Zusammensetzung des Trinitro-cressols entspricht. Beilstein und Kellner^{**)} zeigten später, dass der Chrysanissäure die um 1 Atom Sauerstoff ärmere Formel $C_7H_5N_3O_6$ zukomme, wonach sie die Zusammensetzung des Trinitrotoluols besitzt, von dem sie jedoch, wie sich aus der Vergleichung mit dem eigens zu diesem Zweck von Wilbrand dargestellten Trinitrotoluol ergab, verschieden ist. Beilstein und Kellner stellten u. A. durch Reduction mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff eine Amidochrysanissäure von der Formel $C_7H_7N_3O_4$ und aus dieser eine Azoamidochrysanissäure $C_7H_4N_4O_4$ dar, welche durch Einwirkung von Ammoniak in einen Körper von der Zusammensetzung $C_{14}H_{10}N_6O_9$ überging.

Im Anschluss an diese Abhandlung veröffentlichte dann Erlenmeyer^{***)} seine Ansicht über die Constitution der Chrysanissäure, nach welcher dieselbe dem Nitroform analog constituirt ist und die Formel



besitzt, welche sie als eine Salpetersäure erscheinen lässt, in der 1 Atom Sauerstoff durch das zweiwerthige Dinitrotoluylen ersetzt ist.

Meine Versuche haben mich zu der Formel



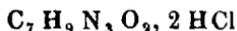
geführt, wonach die Chrysanissäure als Amidodinitrobenzoesäure zu bezeichnen ist.

Diese Auffassung stützt sich auf folgende drei Reactionen:

1) Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure erhält man ein Amido-derivat von der Formel



welches mit Chlorwasserstoffsäure die Verbindung



bildet, die ihrerseits mit Zinnchlorür eine in wohlausgebildeten monoklinen Krystallen zu erhaltende Verbindung von der Formel



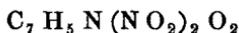
ingeht.

*) Ann. Chem. Pharm. LXXIX, 308.

***) Ann. Chem. Pharm. CXXVIII, 164.

***) Zeitschr. Chem. Pharm. 1868, 665.

Da bei hinreichend langer Einwirkung von Zinn und Salzsäure sämtliche Nitrogruppen organischer Verbindungen reducirt zu werden pflegen, so spricht die angeführte Reaction für die Anwesenheit von nur zwei derartigen Gruppen in der Chrysanissäure, welche hiernach die Formel



bekäme.

2) Rauchende Salzsäure führt die Chrysanissäure bei 200° in eine einbasische Säure von der Zusammensetzung



d. h. in Trichlorbenzoësäure über. Hiermit ist ihre auffassung als Carbonsäure bewiesen.

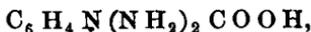
Die Reaction, ursprünglich in der Absicht unternommen, die Gegenwart etwaigen Oxymethyls zu erkennen, ist insofern interessant, als sie der erste meines Wissens beobachtete Fall einer Ersetzung von Nitro-Gruppen durch Chlor bei Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure ist. Man könnte für dieselbe die Gleichung

$$3 C_7 H_5 N_3 O_6 + 11 HCl = 2 C_7 H_3 Cl_3 O_2 + 5 NH_4 Cl + 2 N_2 + 7 CO_2$$

aufstellen; in der That wurden Chlorammonium, Stickstoff und Kohlensäure unter den Producten der Reaction beobachtet.

Die erhaltene Trichlorbenzoësäure, durch die Analyse der freien Säure, des Silber-, Kalk- und Barytsalzes bestätigt, ist mit der von Jannasch*) durch Oxydation des Trichlortoluols, sowie von Beilstein**) durch Oxydation des Trichlortoluoltrichlorids und durch Einwirkung von Chlorkalk auf Benzoësäure erhaltenen isomer. Sie schmilzt bei 203° (Beilstein's Säure bei 163°), ihr Kalk- und Barytsalz krystallisiren mit resp. 6 und 4 Mol. Wasser (bei Beilstein mit resp. 2 und 3½ Mol.), welche sie über Schwefelsäure nicht verlieren. Der Aethyläther schmilzt bei 86° (dort bei 65°).

Wendet man die durch diese zweite Reaction gewonnene Erfahrung auf das Reductionsproduct durch Zinn und Salzsäure an, so erhält dasselbe die Formel

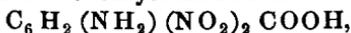


für welche auch der Umstand spricht, dass dasselbe noch das Verhalten einer Säure zeigt, z. B. ein krystallisirbares Ammoniaksalz liefert.

Für die Chrysanissäure selbst ergibt sich die Formel



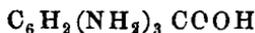
In beiden muss das dritte Stickstoffatom, wenn man die Chrysanissäure auf das Benzol beziehen will, in Form einer Amidogruppe enthalten sein, so dass die Chrysanissäure die Formel



*) Ann. Chem. Pharm. CXLII, 301.

**) Ann. Chem. Pharm. CLII, 284.

und ihr Diamidoderivat die Formel



bekäme.

3) Da nach der Bildungsweise der Chrysanissäure die Anwesenheit einer Amidogruppe in derselben eine gewisse Unwahrscheinlichkeit zu besitzen schien, so wurde sie noch der Einwirkung der salpetrigen Säure unterworfen, Ein Diazoderivat zu erhalten gelang nicht, dagegen ging die Säure bei Einwirkung von salpetriger Säure auf die kochende wässrige Lösung in Dinitrooxybenzoessäure

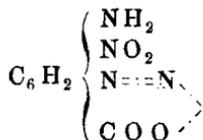


über. Die Reaction verläuft sehr glatt und liefert eine sich der theoretischen nähernde Ausbeute. Die Säure, welche aus der wässrigen Lösung in oft über zollgrossen gelblichen rhombischen Tafeln erhalten wird, schmilzt unter Zersetzung bei etwa 235°, der durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung dargestellte Aethyläther (feine farblose Nadeln, die sich in der Luft gelb färben) bei 84°. Von Salzen habe ich bis jetzt nur das Silbersalz und auch dieses nicht in völlig reinem Zustand dargestellt. Gleichwohl spricht seine Analyse für die zweibasische Natur der Säure.

Die Eigenschaften der so erhaltenen Dinitrooxybenzoessäure sind verschieden von denen der Dinitrosalicylsäure und der von Barth*) dargestellten Dinitroparaoxybenzoessäure, soweit die der letzteren beschrieben sind. Ihre Derivate beabsichtige ich einem genaueren Studium zu unterziehen.

Ebenso behalte ich einer späteren Mittheilung meine in Betreff der Chrysanissäure selbst gewonnenen Erfahrungen, so wie die Resultate der Versuche vor, welche ich, in Verfolgung der oben erwähnten Reaction über die Einwirkung von Salzsäure auf andere Nitrokörper anzustellen gedenke. Bis jetzt habe ich in dieser Beziehung die Nitrobenzoessäure und die Pikrinsäure einem Versuche unterworfen, von denen die erste unverändert bleibt, die zweite ein chlorhaltiges Product liefert, das nach einer vorläufigen Chlorbestimmung Monochlor-dinitrophenol zu sein scheint.

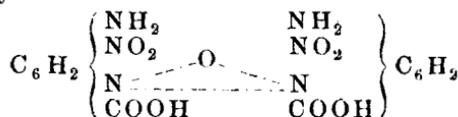
Was schliesslich die Deutung der von Beilstein und Kellner dargestellten Azoderivate betrifft, so kann man die Azoamidochrysanissäure $\text{C}_7\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_4$ als



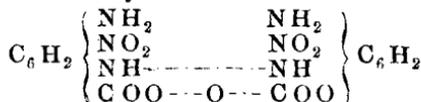
und die daraus durch wässriges Ammoniak unter Wasseraufnahme und

*) Zeitschrift f. Chem. 1866, 645.

Verlust von Stickstoff entstehende Verbindung $C_{14}H_{10}N_6O_9$, entweder als eine Azoxyssäure



oder als Anhydrid einer Hydrazosäure



betrachten. Ihr Verhalten gegen Ammoniak und Säuren, welches das einer Säure ist, spricht mehr für die erste Auffassung. Vielleicht verbreiten auch hierüber weitere Versuche Licht.

Königsberg den 12. März 1871.

72. Rud. Boettger und Theodor Petersen: Ueber einige Stickstoffverbindungen des Anthrachinons.

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

Das Anthrachinon nitriert sich bekanntlich nicht beim Behandeln mit Salpetersäure, wohl aber wird bei der Oxydation des Anthracens mit Salpetersäure neben Anthrachinon ein dinitriertes Anthrachinon erhalten, Anderson's Binitrooxanthracen, Fritsche's Oxybinitrophenen, welches mit Anthracen violette schiefrhombische Blätter bildet, sich überhaupt mit vielen Kohlenwasserstoffen zu charakteristischen Verbindungen vereinigt, daher auch den Namen „Reactif“ erhalten hat.

1. So indifferent sich das Anthrachinon gegen Salpetersäure allein zeigt, ebenso leicht wird es durch ein Gemisch von englischer Schwefelsäure und concentrirter Salpetersäure nitriert, was schon Fritsche bekannt war und kürzlich Liebermann*) bestätigte, auch der eine von uns schon vor einiger Zeit**) angegeben hat. Der hierbei erhaltene Körper, welcher nach unseren neuerdings ausgeführten Analysen sich wirklich als ein Dinitroanthrachinon erwiesen hat, fällt aus seiner salpeterschwefelsauren Auflösung durch Eingiessen in Wasser in gelblichweissen Flocken aus, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol und Benzol schwer, noch schwerer in Aether löslich sind und aus diesen Lösungsmitteln in kleinen monoklinoëdrischen, körnigen, beinahe farblosen Kryställchen erhalten werden können. Bei etwa 252° backt es zu einer braunen Masse zusammen, woraus in höherer Temperatur allmählig, aber unter theilweiser Verkohlung des Rückstandes gelbe

*) Diese Berichte III. 905.

**) Jahresber. des physik. Vereins zu Frankfurt a. M. 1868/69, 78.