

stallisirt. Schmp. 199–200° (Tanret 194°). Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether.

0.1683 g Sbst.: 0.4214 g CO₂, 0.0698 g H₂O. — 0.1840 g Sbst.: 0.4604 g CO₂, 0.0720 g H₂O. — 0.2564 g Sbst.: 0.6640 g CO₂, 0.1092 g H₂O.

C₂₈H₂₂O₈. Ber. C 68.36, H 4.64.

Gef. » 68.29, 68.24, 68.48, » 4.61, 4.58, 4.73.

Molekulargewicht (Gefrierpunktserniedrigung in Benzol) = 470.2 (verlangt 477).

Triacetyl-glykosan, dargestellt durch 1/2-stündiges Kochen des Glykosans mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Schmeckt bitter. Reducirt erst nach dem Kochen mit Salzsäure Fehling'sche Lösung. Feine Nadeln (aus Wasser). Schmp. 116° (Tanret giebt für β-Glykosantriacetat 107–108° an).

0.1681 g Sbst.: 0.3105 g CO₂, 0.0877 g H₂O.

C₁₂H₁₆O₈. Ber. C 50.00, H 5.56.

Gef. » 50.37, » 5.79.

Im Gegensatz zum Triacetylderivat ist das Tribenzoylderivat mit Salzsäure auch in Eisessiglösung kaum spaltbar. Dagegen konnte durch Kochen mit starker Natronlauge ein kleiner Theil des Letzteren zur Spaltung gebracht werden. Die darauf mit Salzsäure angesäuerte und gekochte Lösung reducirte Fehling'sche Lösung. Beim Kochen des β-Glykosans mit Barythydrat wurde die Bildung eines bei 108° schmelzenden Hydrates beobachtet, das im Vacuum Wasser verlor und wieder in den Körper vom Schmp. 178° zurückging. Mit Salzsäure bildet β-Glykosan *d*-Glucose (Nachweis durch Osazon), Schmp. 208°. Durch Brom in wässriger Lösung wird β-Glykosan kaum angegriffen. Es wird fast vollständig unberührt zurückgewonnen. Auch Permanganat wirkt in neutraler Lösung kaum auf β-Glykosan ein.

44. F. Raschig: Neue Sulfosäuren des Hydroxylamins.

[Vorläufige Mittheilung.]

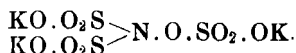
(Eingegangen am 2. Januar 1906; mitgeth. in d. Sitzung von Hrn. F. Fischer.)

Vom Hydroxylamin sind bis jetzt drei Sulfosäuren bekannt, die Mono-, Di- und die Tri-Sulfosäure, sämmtlich in Form ihrer schön krystallisirenden Kaliumsalze. Das hydroxylamindisulfosaure Kalium entsteht bei der Reaction von Kaliumnitrit auf Kaliumbisulfit; es ist schon im Jahre 1845 von Fremy¹⁾ beschrieben worden; seine Constitution aber wurde erst viel später²⁾ festgestellt. Das hydroxyl-

¹⁾ Ann. d. Chem. 56, 315.

²⁾ Ann. d. Chem. 241, 181.

aminmonosulfosaure Kalium ist ebenfalls von Fremy entdeckt; es entsteht leicht aus dem disulfosauren Salz durch Abspaltung einer Sulfogruppe. Auch das trisulfosaure Kaliumsalz wurde von Fremy aufgefunden und als metasulfazilinsaures Kalium beschrieben. Ueber seine Constitution hat erst kürzlich Haga¹⁾ Klarheit geschafft; es enthält unzweifelhaft auch noch das dritte, an Sauerstoff gebundene Wasserstoffatom des Hydroxylamins durch den Sulforest ersetzt, hat also die Formel:



Dass dieses jetzt als hydroxylamitrisulfosaures Kalium erkannte Salz bei Abspaltung der Sulforeste Hydroxylamin liefert, habe ich allerdings schon vor Jahren²⁾ nachgewiesen. Am selben Orte³⁾ ist auch gezeigt, dass es, in siedender, schwach salzsaurer Lösung mit Chlorbaryum gefällt, so viel Baryumsulfat liefert, als einer Abspaltung von zwei Sulfogruppen entspricht; und es ist daraus der Schluss gezogen, dass unter diesen Umständen, natürlich unter Abtrennung der einen an Sauerstoff gebundenen und von einer der beiden an Stickstoff gebundenen Sulfogruppen, die bekannte, in saurer Lösung relativ beständige Hydroxylaminmonosulfosäure, $\text{HO.NH.SO}_2\text{.OH}$, entstehe.

Dieser Schluss hat sich jetzt als irrtümlich herausgestellt; ich habe neuerdings vielmehr gefunden, dass gerade die an Sauerstoff gebundene Sulfogruppe dem Einflusse des Wassers und der Säure am längsten widersteht, dass also zuerst nach einander die beiden an Stickstoff gebundenen Sulfogruppen sich abtrennen, wobei neue Sulfosäuren des Hydroxylamins auftreten.

Das hydroxylamin-*iso*-disulfosaure Kalium, $\text{KO.O}_2\text{S.HN.O.SO}_2\text{.OK}$, scheidet sich, da es ziemlich schwer in kaltem Wasser löslich ist, direct in harten Krystallen ab, wenn man hydroxylamintrisulfosaures Kalium in seinem doppelten Gewicht heissen Wassers löst, um die Spaltung einzuleiten, einige Tropfen Salzsäure hineingiebt und dann langsam erkalten lässt. Es unterscheidet sich von dem gewöhnlichen hydroxylamindisulfosauren Kalium, $\begin{array}{l} \text{KO.O}_2\text{S} \\ \text{KO.O}_2\text{S} \end{array} \text{>N.OH} + 2\text{H}_2\text{O}$, dadurch, dass es wasserfrei krystallisirt und in lauwarmer, wässriger Lösung durch Bleisuperoxyd nicht gefärbt wird, während jenes bei gleicher Behandlung die schön violett gefärbte Lösung des nitrosodisulfosauren Kaliums, $\begin{array}{l} \text{KO.O}_2\text{S} \\ \text{KO.O}_2\text{S} \end{array} \text{>N:O}$, also einen Abkömmling des vierwerthigen Stickstoffs, liefert. Mit dem trisulfosauren Kalium, das

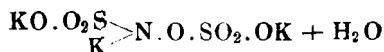
¹⁾ Journ. chem. Soc. 83, 78 [1904].

²⁾ Ann. d. Chem. 241, 225.

³⁾ Ann. d. Chem. 241, 227.

mit einem Molekül (oder nach Haga mit $1\frac{1}{2}$ Mol.) Wasser krystallisiert, hat das hydroxylamin-*iso*-disulfosaure Kalium, welches, wie schon gesagt, sich wasserfrei abscheidet, fast genau den gleichen procentualen Kalium- und Schwefel-Gehalt, sodass beide Salze analytisch nur durch die Stickstoffbestimmung von einander zu unterscheiden sind. Die Eigenschaften aber sind ganz verschieden; das trisulfosaure Salz verliert beim Erhitzen auf 100° Wasser, spaltet zugleich eine Sulfogruppe als saures Sulfat ab und verwandelt sich daher in einen sauer reagirenden Brei; das hydroxylamin-*iso*-disulfosaure Kalium dagegen ist bei 100° vollkommen beständig.

Das Imidwasserstoffatom dieses Salzes ist durch Metalle ersetzbar: Löst man 27 g ($\frac{1}{10}$ Mol.) in 50 ccm siedendem Wasser auf und fügt 100 ccm concentrirter Kalilauge hinzu, so krystallisirt eine reichliche Menge des basischen Salzes:

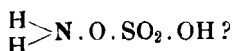


aus.

In siedendem Wasser ist das hydroxylamin-*iso*-disulfosaure Kalium ziemlich leicht löslich und kommt beim Erkalten, wenn man nicht allzu lange gekocht hat, so gut wie vollständig wieder heraus. Eine Hydrolyse unter Abspaltung von Sulfogruppen tritt also unter diesen Umständen, im Gegensatz zu den meisten anderen Schwefelstickstoffsalzen, namentlich auch zum normalen hydroxylamindisulfosauren Kalium, nicht ein. Ja man kann sogar geringe Mengen von Salzsäure hineingeben, ohne dass, — immer vorausgesetzt, dass nicht zu lange erhitzt wird, — erhebliche Spaltung stattfindet. Grosse Säuremengen wirken allerdings anders. Wenn man 27 g Isosalz in 50 ccm siedenden Wassers löst und 10 ccm concentrirte Salzsäure zugeibt, so scheidet sich beim Erkalten selbst nach 24 Stunden nichts mehr aus. Die Untersuchung der Flüssigkeit lehrt dann, dass beide Sulfogruppen in Form von Schwefelsäure abgespalten sind; auch von dem Hydroxylamin, welches dabei entstehen soll, findet man 90 pCt. der berechneten Menge.

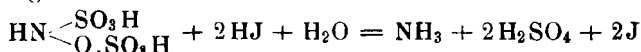
Es ist klar, dass bei dieser Spaltung nicht beide Sulfogruppen gleichzeitig das Molekül Isosalz verlassen, sondern eine nach der anderen; es muss also als Zwischenproduct eine Monosulfosäure des Hydroxylamins auftreten, und es entstand nun die Frage: Ist diese Monosulfosäure die bekannte, bereits von Fremy entdeckte von der

Constitution $\text{HO} \underset{\text{H}}{\text{N}} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OH}$ oder ist es die Isosäure:

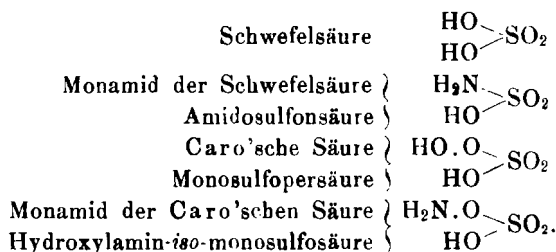


Direct konnte diese Frage bisher nicht beantwortet werden, da es noch nicht gelang, der Abspaltung bei der ersten Sulfogruppe der Iso-

disulfosäure Halt zu gebieten und die Monosulfosäure oder ein Salz davon zu isoliren. Aber indirect lässt sich beweisen, dass die intermediär entstehende Monosulfosäure nicht die gewöhnliche sein kann. Das Gemisch von Hydroxylamin-*iso*-disulfosäure mit Salzsäure, in welchem sich dieser Spaltungsvorgang vollzieht, zeigt nämlich merkwürdige oxydirende Eigenschaften; es macht aus Jodkaliumlösung, namentlich wenn man erwärmt, Jod frei, wobei an Stelle von Hydroxylamin, welches man als Endproduct der Hydrolyse erwarten sollte, Ammoniak entsteht. Wenn man es geschickt anfängt, kann man auf diese Weise 90 pCt. der Hydroxylamin-*iso*-disulfosäure nach folgender Gleichung:



in Ammoniak, Schwefelsäure und Jod umsetzen. Ein solches Verhalten zeigt die bekannte Hydroxylaminmonosulfosäure nicht, und da es sich auch beim Hydroxylamin nicht findet, so muss man es wohl der intermediär entstehenden Hydroxylamin-*iso*-monosulfosäure, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OH}$, zur Last legen. Diese oxydirenden Eigenschaften erinnern nämlich ganz auffallend an die gewisser Superoxyde, wie des Wasserstoffsperoxyds und der Ueberschwefelsäure, oder der aus ihr hervorgehenden Caro'schen Säure, welche alle unter gleichen Verhältnissen Jod aus Jodwasserstoff abscheiden. Und in der That ist ja die Hydroxylamin-*iso*-monosulfosäure nichts anderes als das Monamid der Caro'schen Säure, wie aus nachstehenden Formelbildern klar hervorgeht:



Die Hydroxylamin-*iso*-disulfosäure giebt also bei der Hydrolyse zunächst die an Stickstoff gebundene Sulfogruppe ab und lässt die *iso*-Monosulfosäure — identisch mit dem Amid der Caro'schen Säure — entstehen. Und dieses Amid spaltet sich unter dem Einfluss von starker Salzsäure weiter in Hydroxylamin und Schwefelsäure. Ist aber Jodkalium anwesend, so spaltet es sich in Ammoniak und Caro'sche Säure, welche sich mit dem Jodwasserstoff in Jod und Schwefelsäure umsetzt.

Ludwigshafen a/Rh., den 1. Januar 1906.