

Das Verhalten des Bromcamphersäureanhydrids spricht demnach in jeder Hinsicht für, keineswegs aber gegen die von mir angenommene Camphersäureformel.

Bonn, 14. Juli 1894.

392. A. Hantzsch: Bemerkungen über Stereoisomerie der benzoldiazosulfonsauren Salze.

(Eingeg. am 16. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Wie ich nachgewiesen habe ¹⁾, bestehen zwei verschiedene Salzreihen der Benzoldiazosulfonsäure, $C_6H_5 \cdot NN \cdot SO_3Me$, deren Verhalten meines Erachtens nur auf Stereoisomerie zurückgeführt werden kann, gemäss den Configurationen:

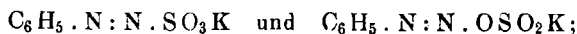


Die erstere Reihe, vor allem repräsentirt durch ein von mir gewonnenes orangefarbenes, labiles Kaliumsalz, besitzt den Charakter der echten Diazoverbindungen, die letztere Reihe, zu welchen das zuerst von E. Fischer dargestellte gelbe, stabile Kaliumsalz gehört, besitzt den Charakter der Isodiazoverbindungen. Damit war die Auffassung dieser letzteren als Nitrosamine ausgeschlossen; denn es ist nicht möglich, auf diesen Nitrosamintypus eine Strukturformel für die vorliegenden isomeren Salzreihen zu beziehen.

Ich hatte deshalb, da es sich für mich in erster Linie um Widerlegung der Auffassung der Isodiazokörper als Nitrosamine handelte, unterlassen, andere allfällig denkbare Strukturformeln ausdrücklich auszuschliessen, sondern mich (l. c. S. 1716) mit dem Hinweise begnügt, dass alle analogen Versuche, die Structurisomerie der Diazoverbindungen aufrecht zu erhalten, ebenso wenig erfolgreich sein könnten, wie die Deutung der Isodiazokörper als Nitrosamine.

Trotzdem möchte ich nachträglich noch eine anscheinend besonders naheliegende Möglichkeit discutiren, auf welche mich Hr. E. Fischer privatim freundlichst aufmerksam gemacht hat und welche vielleicht auch von verschiedenen anderen Fachgenossen erwogen worden sein dürfte.

Die beiden Salze könnten allfällig structurisomer sein, im Sinne der Formeln:



¹⁾ Diese Berichte 27, 1726.

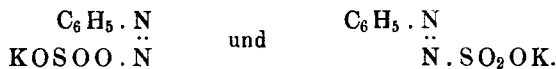
das eine Salz wäre danach das einer Sulfonsäure, das andere ein Sulfit. Man könnte sogar auf den ersten Blick geneigt sein, dem gelben Salze wegen seiner grösseren Beständigkeit und auch wegen seiner Bildung durch Oxydation von hydrazinsulfonsaurem Salz, $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot SO_3K$, die erstere Formel zuzuschreiben, dem orangefarbenen Salze, da es viel leichter schweflige Säure abspaltet, die letztere Formel zuzuertheilen.

Hierzu sei zunächst bemerkt, dass diese Erscheinungen eigentlich doch nur eine specielle Illustration des allgemeinen Verhaltens dieser Körper darstellen, wonach eben das gelbe Salz stabiler und das orange Salz labiler ist. So wird die Bildung des ersteren leichter, die Zersetzung des letzteren ebenfalls leichter erfolgen.

Allein gegen die obigen Strukturformeln und damit für die Stereoisomerie dieser Salze sprechen meines Erachtens folgende Thatsachen:

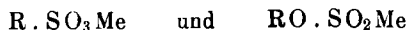
1. Wären die Salze structurisomer in obigem Sinne, so würde es unerklärt bleiben, warum das orange labile Salz eine echte Diazoverbindung, das gelbe stabile Salz eine Isodiazoverbindung ist; warum also ersteres die typischen Reactionen der »Syndiazoreihe« — directen Zerfall im Sinne der Gleichung $C_6H_5 \cdot N : N \cdot X = C_6H_5X + N_2$ und directe Farbstoffbildung — zeigt, und warum letzteres nicht direct analog zerfällt und nicht direct kuppelt. Denn diese Unterschiede innerhalb der Gruppe der isomeren Diazoverbindungen $C_6H_5 \cdot N : N \cdot X$ sind unabhängig von der Natur dieses X. Sie zeigen sich, gleichviel ob $X = OH$ oder $= OMe$ oder $= NHC_6H_5$ bezw. NC_5H_{11} — oder endlich $= SO_3K$. Sie sind mit anderen Worten unabhängig von der Constitution; sie müssen daher abhängig sein von der Configuration.

Man könnte daher höchstens annehmen, die beiden Salzreihen seien sowohl von verschiedener Constitution als auch von verschiedener Configuration, was folgendermaassen zum Ausdruck gebracht werden könnte:



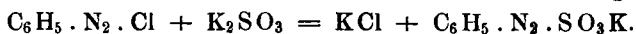
Allein dem steht wieder Folgendes entgegen:

2. Diese Salze wären danach die ersten und einzigen Repräsentanten der bisher noch nirgends nachgewiesenen structurisomeren Salze, im Speciellen also der bisher noch nirgends nachgewiesenen Salze, bezw. Derivate der schwefligen Säure, $R \cdot SO_3Me$, welche danach im Sinne der Formeln:

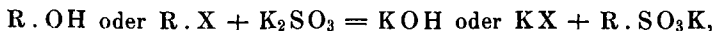


verschieden sein müssten. Dass dies zwar nicht unmöglich, aber doch höchst unwahrscheinlich ist, habe ich auf S. 1710 und 1711 meiner Abhandlung entwickelt.

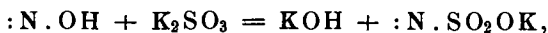
3. Die beiden Kaliumsalze entstehen nach der Gleichung:



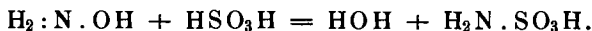
Nun führt die Einwirkung von Kaliumsulfid in allen bisher bekannten analogen Fällen, gemäss der Gleichung:



direct zu Sulfonsäuren und nie zu Sulfiten. Dies gilt auch ganz speciell für Stickstoffverbindungen:



wobei nur an die schönen Arbeiten Raschig's, über die Bildung von Hydroxylaminsulfonsäuren aus salpetriger und schwefliger Säure in alkalischer Lösung, sowie an die directe Ueberführung von Hydroxylamin in Amidosulfonsäure, erinnert werde:



Somit werden aus Diazosalzen und Alkalisulfiten in alkalischer Lösung ebenfalls Sulfonsäuren und nicht Sulfiten entstehen.

4. Die Umlagerung des orangen Salzes in das gelbe, welche sich bei gewöhnlicher Temperatur sehr glatt vollzieht, müsste nach den obigen Strukturformeln unter Loslösung der Gruppe OSO_2K vom Stickstoff und Wiederanlagerung als SO_3K erfolgen, also unter einer ziemlich eingreifenden und bisher noch nirgends beobachteten Atomverschiebung. Stereochemisch bedeutet diese Umwandlung dagegen nichts weiter als einen der zahlreich vorkommenden Uebergänge der labilen (oder metastabilen) Formen in die stabilen Formen, Uebergänge, wie sie ganz allgemein den »Synverbindungen« in Folge ihres Bestrebens, in »Antiverbindungen« überzugehen, eigenthümlich sind. Dies gilt bekanntlich nicht nur für stereoisomere Diazoverbindungen und Oxime, sondern ebenso für die Cisformen der geometrisch isomeren Kohlenstoffverbindungen.

5. Nicht erklärt durch die Strukturverschiedenheit der beiden Salze wäre sodann der Umstand, dass beide Salze farbig sind. Diese farbige Natur ist wohl mit der »Sulfonsäureformel« vereinbar, wonach die Verbindung ebenso gut als eine Azo- wie als eine Diazoverbindung erscheint; nicht aber mit der »Sulfidformel«. Denn alle echten Diazosalze farbloser Säuren sind ebenfalls farblos. Umgekehrt ist aber das labile Salz, welches die echten Diazoreactionen zeigt, nicht nur ebenfalls farbig, sondern sogar noch intensiver gefärbt als sein Isomeres.

6. Von noch grösserer Beweiskraft scheint mir endlich der Umstand zu sein, dass das Verhalten des orangefarbenen Salzes nicht dem eines Doppelsalzes der schwefligen Säure mit Kalium und Diazobenzol entspricht, wie dies gemäss der Formel 2 in der Schreib-

weise $\text{SO} \begin{smallmatrix} \text{O} \cdot \text{K} \\ \text{O} \cdot \text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ doch der Fall sein müsste: dieses Salz ent-

steht erstens in alkalischer Lösung, und besteht zweitens auch ohne Zersetzung in Sulfit und Diazobenzol in alkalischer Lösung. Alle echten Diazobenzolsalze (Sulfat, Nitrat u. s. w.) werden aber augenblicklich unter diesen Bedingungen in die Mineralsäure und Diazobenzol (bezw. dessen Zersetzungsproducte) gespalten. So müsste auch das orange Salz, wenn es echtes Diazobenzolkaliumsulfid wäre, spontan in schwefligsaures Salz und Diazobenzol zersetzt werden.

Nach alledem können die beiden Salzreihen meines Erachtens nicht den obigen Structurformeln entsprechen; sie müssen stereoisomer sein.

Dass ich auf diese Frage nachträglich noch ausführlich eingetreten bin, möge durch deren Wichtigkeit für die von mir aufgestellte Theorie der Diazoverbindungen entschuldigt werden.

Die genauere Untersuchung dieser isomeren Salzreihen habe ich zusammen mit Hrn. Borghaus in Angriff genommen.

Würzburg, im Juli 1894.

393. L. Bruner: Ueber die Schmelzwärmen einiger organischen Verbindungen.

(Eingegangen am 14. Juli; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. J. Traube.)

Obleich die latente Schmelzwärme in vielen theoretisch-chemischen Betrachtungen eine wichtige Rolle gewonnen hat, ist das hierzu gehörige Zahlenmaterial nichtsdestoweniger in vieler Hinsicht unzureichend. Ich habe deshalb auf Vorschlag von Hrn. Prof. Pawlewski die Bestimmung einiger Schmelzwärmen unternommen mit besonderer Berücksichtigung derjenigen, die sich nach den jetzt bekannten kryoskopischen Versuchen nach der van 't Hoff'schen Formel $F = \frac{0.02 T_2}{r}$ berechnen lassen und direct noch nicht bestimmt worden sind. Es erschien nämlich wünschenswerth, diese Formel weiter noch an experimentellen Thatsachen zu prüfen.

Ausführung der Versuche.

Ich benutzte ein aus vergoldetem Messing verfertigtes Wasser-calorimeter von ca. 400 ccm Inhalt. Die Umhüllungen waren nach den überaus praktischen Angaben Berthelot's («Anleitung zur Ausführung thermo-chemischer Messungen») angeordnet. Zur Ablesung der Temperatur des Calorimeters wurde ein Beckmann'sches, in $\frac{1}{100}^{\circ}$ getheiltes Thermometer benützt. Wegen der langen Dauer der Versuche war die Correction auf Strahlung unentbehrlich. Das Correctionsverfahren war das Regnault'sche: die von mir gewählten Intervalle sind von $2\frac{1}{2}$ Minuten Dauer gewesen. Die Vor- und Nachperiode umfasste immer je 10 Intervalle. Die Dauer des Versuches