

Diese Verbindung ist also, wie zu erwarten, monomolekular. Es liegt somit auch keine Veranlassung vor, von der einfachen Formel  $O:N:(SO_3K)_3$  des trisulfooxyazosauren Kalis abzugehen. Berücksichtigt man endlich die sehr exacte und umfassende Arbeit von Divers und Haga<sup>4)</sup> über die Oximidosulfonate<sup>1)</sup>, wonach einige andere, bisher auf selbstständige Säuren von complicirter Structur zurückgeführte Salze (vor Allem die sogen. sulfazotinsauren Salze) der Hydroxylaminsulfonsäure zugewiesen worden sind, so erscheinen jetzt sämtliche eigentliche Schwefelstickstoffsäuren von sehr einfacher Constitution; sie lassen sich, wie schon Raschig für einen Theil derselben hervorhob, nunmehr ausnahmslos von den Verbindungen  $H_2NOH$ ,  $[HNO]$ ,  $HONO \cdot NO_2$  und  $N_2O_4$ ,  $HONO_2$  durch Substitution von HO oder O durch 1 oder 2 Gruppen  $(SO_3K)$  ableiten. Für die hier betrachteten Verbindungen ergibt sich dies besonders deutlich durch die folgende Nebeneinanderstellung derjenigen Sulfonate, welche sich von der salpetrigen Säure, dem Stickperoxyd und der Salpetersäure ableiten lassen.

|  |  |
|--|--|
| Durch Ersatz von O durch 2 $SO_3K$ entsteht aus      |  |
| Salpetriger Säure                                    | Stickperoxyd                                 |
| $HO \cdot N : O$ ,                                   | $O \cdot N \cdot O$ und $O_2N_2O_2$ ,        |
| Hydroxylamindisulfosäure                             | Stickoxyddisulfosäure                        |
| $HO \cdot N : (SO_3K)_2$ ,                           | $O \cdot N(SO_3K)_2$ und $O_2N_2(SO_3K)_4$ , |
| ebenso durch Ersatz von O und OH durch 3 $SO_3K$ aus |  |
| Salpetriger Säure                                    | Salpetersäure                                |
| $NOOH$ ,   | $O : NOOH$ ,                                 |
| Nitrilosulfonsäure                                   | Trisulfazoxysäure                            |
| $N(SO_3K)_3$ ,                                       | $O : N(SO_3K)_3$ .                           |

#### 543. A. Hantzsch: Bemerkungen über stickoxydschweflige Säure (Azoxy-Oxysulfonsäure.)

(Eingegangen am 19. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Einige Zeit nach meiner Abhandlung über die sogen. Stickoxydschweflige Säure<sup>2)</sup> sind zwei inhaltlich fast identische Arbeiten von Divers und Haga<sup>3)</sup> erschienen, auf welche ich wenigstens in möglicher Kürze Bezug nehmen möchte.

Divers und Haga beginnen ihre Abhandlung mit dem Satze: Hantzsch hat kürzlich die Ansicht ausgedrückt, dass zwei ver-

<sup>1)</sup> Chem. Soc. 1894, 1, 523 und diese Berichte 27, Ref. 567.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 3264.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 28, 996 und Chem. Soc. 1895, 452.

schiedene Kaliumnitroxysulfite existiren« und glauben des weiteren die Gründe darlegen zu müssen, weshalb sie diese Ansicht nicht theilen können.

Ich habe aber diese Ansicht niemals ausgesprochen, sondern geradezu das Gegentheil derselben für wahrscheinlich erachtet.

Der Sachverhalt ist folgender: Wie bekannt, hat zuerst Pelouze das stickoxydschweflige Kali erhalten und charakterisirt. Später hat Raschig ein Salz von etwas anderen Eigenschaften beschrieben und als Isomeres des ersterwähnten angesprochen. Diese danach angeblich vorhandene Isomerie hat mich sogleich nach meinen Entwicklungen über die Isomerie der Diazverbindungen veranlasst, diesem Gegenstande näher zu treten. Ich habe diese Isomerie aber gerade nicht aufgefunden, sondern, was auch Divers und Haga selbst citiren (S. 1000) »immer nur ein einziges Salz erhalten können«. Dieses Salz reagirte ferner gerade in dem Punkte, in welchem sich die beiden Salze von Pelouze und Raschig<sup>1)</sup> nach den Angaben des letzteren unterscheiden, wie das Raschig'sche »Isomere«, und wurde nur deshalb als »Raschig's Salz« bezeichnet. Gleichzeitig wurde aber (S. 3269) hervorgehoben, dass »einige Angaben von Pelouze mindestens erheblich modificirt werden müssen« und auf S. 3268 direct gesagt, dass ich beide Salze für identisch halten würde, wenn dem nicht die auch noch privatim ausgesprochene gegentheilige Ansicht Raschig's entgegenstände.

Danach kann von einem Gegensatze zwischen Divers und Haga's Ansichten und den meinigen überhaupt nicht die Rede sein, sondern höchstens von einem solchen zwischen Raschig und den genannten Forschern. Der von denselben zum Ausgangspunkte ihrer ganzen Abhandlung dienende oben citirte Passus ist also zum mindesten auf ein mir freilich schwer erklärliches Missverständniss zurückzuführen.

Ferner: die von Divers und Haga zur Stütze ihrer angeblich verschiedenen Auffassung ausführlich beschriebenen Versuche decken sich in allem Wesentlichen mit den meinigen; denn nur auf Grund derselben war es überhaupt möglich, ein reines stickoxydschwefligsaures Salz gegenüber den früheren Angaben scharf zu charakterisiren. Auch Divers und Haga können die von mir für wahrscheinlich erachtete Identität beider Salze nur aussprechen, indem sie die bisweilen etwas unklaren Angaben von Pelouze theils anders deuten, als sie von Raschig und mir verstanden wurden, theils auf Unreinheit seines Salzes zurückführen, theils endlich direct als irrthümlich bezeichnen: auch Divers und Haga haben mit anderen Worten nicht ein allen Angaben von Pelouze entsprechendes Salz erhalten können.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 241, 230.

Damit erledigen sich auch die meisten anderen gegen meine Arbeit ins Feld geführten Bemerkungen; nur erkläre ich mit Bezug auf einige Aeusserungen (S. 999 und S. 1001, Anm.), dass ich durch nicht vollständige Citation der z. Th. recht umfangreichen und über zehn Jahre alten Literatur die Verdienste der geschätzten Forscher keineswegs herabmindern wollte, sondern ausdrücklich anerkenne.

Sehr bestimmt muss indess die von Divers und Haga auch gegenüber meiner Formel noch als gleichberechtigt angesehene Structurformel  $\text{SO}_2 < \begin{smallmatrix} \text{O} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{OK} \\ \text{OK} \end{smallmatrix}$  als unrichtig zurückgewiesen werden. Nach derselben würde sich das Salz von einer gemischten Anhydrosäure mit den Componenten  $\text{SO}_4\text{H}_2$  und  $\text{HONNOH}$  ableiten, also der Nitrosylschwefelsäure  $\text{SO}_2 < \begin{smallmatrix} \text{O} \cdot \text{N} : \text{O} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$  analog gebaut sein. Das Salz müsste danach nothwendiger Weise genau wie letztere, schon durch Wasser, jedesfalls aber durch Alkalien gespalten werden; und zwar in Sulfat und Hyponitrit; das Salz ist aber im directen Gegensatz hierzu gerade in alkalischer Lösung sehr beständig. Es müsste ferner die Reactionen der Sulfate zeigen, welche aber ebenfalls nicht, sondern erst unter gleichzeitiger Zersetzung des Salzes eintreten.

Die zur Stütze ihrer Formel von Divers und Haga gemachten Bemerkungen über Säuren und Basen im Allgemeinen (S. 1003) werden bekanntlich durch die Dissociationstheorie in ganz anderem Sinne beantwortet; diejenigen über Alkylschwefelsäuren und deren nicht directe Fällbarkeit durch Barytsalze dadurch erledigt, dass alle Alkylverbindungen eben Nicht-Elektrolyte sind<sup>1)</sup>. Und wenn Divers und Haga alle diese Schwierigkeiten durch die Erklärung beseitigen wollen, dass »die Structurformeln hier wie in so vielen anderen Fällen, nicht Alles erklären können«, so muss umgekehrt nachdrücklich betont werden, dass gerade die betr. Reactionen auf Grund aller Analogien durch die Structurformel ausgedrückt werden müssen.

Wenn also ein Körper, welchem die Formel  $\text{SO}_2 < \begin{smallmatrix} \text{O} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{OK} \\ \text{OK} \end{smallmatrix}$ , d. i. die einer aus Schwefelsäure und untersalpetriger Säure zusammengesetzten Anhydrosäure (bezw. ihres K-Salzes) zugeschrieben wird, weder die Reaction der Anhydrosäuren, noch die der Schwefelsäure, noch die der untersalpetrigen Säure besitzt, so kann ihm eben nicht diese Structurformel zukommen. Wohl aber gilt die obige Behauptung, dass Structurformeln nicht Alles erklären können, umgekehrt gegen-

über dem Einwurf, meine Formel  $\text{KO} \cdot \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{N} \end{smallmatrix} \cdot \text{SO}_3\text{K}$  vermöge den

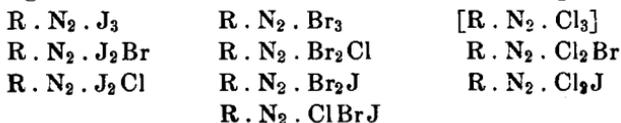
<sup>1)</sup> Vergl. hierzu meine Bemerkungen Diese Berichte 27, 3534.

spontanen Zerfall der freien Säure in Schwefelsäure und Stickoxydul nicht zu erklären. Denn über intramolekulare Reactionen geben bekanntlich Structurformeln nicht die geringste Auskunft; sie lassen es z. B. offen, warum  $\text{CO}(\text{OH})_2$  sich anhydriert,  $\text{SO}_2(\text{OH})_2$  aber nicht. Die Aufgabe, intramolekulare Reactionen zu erklären, kommt eben nicht den Structurformeln, sondern den Stereoformeln zu, welche in den angeführten Fällen noch zu entwickeln sind. Nach wie vor wird also das Verhalten der stickoxydschwefligsauren Salze am einfachsten durch die von mir befürwortete Formel einer Azoxy-oxysulfonsäure wiedergegeben; der von Raschig aufgestellten Formel  $\text{SO}_3\text{K} \cdot \text{N} \begin{smallmatrix} \text{OK} \\ \text{NO} \end{smallmatrix}$  dürfte die Bedeutung einer tautomeren Nebenform zukommen. Auch hiernach gehört die stickoxydschweflige Säure zu den sogen. Isonitroaminen.

#### 544. A. Hantzsch: Ueber die Diazoperhaloide.

(Eingegangen am 19. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. G. abriell.)

Von den Diazoperhaloïden sind bisher fast ausschliesslich Tribromide vom Typus  $\text{R} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Br}_3$  erhalten worden; ausserdem hat nur Silberstein ein vom Tribromanilin derivirendes Chloridibromid  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{ClBr}_2$  beschrieben. Aus sogleich anzugebenden Gründen habe ich mich mit der systematischen Untersuchung dieser Körperklasse befasst und in deren Verlaufe eine ganze Reihe von Verbindungstypen erhalten. Danach können Chlor, Brom und Jod nahezu in allen möglichen Verhältnissen an der Bildung dieser Trihaloïde theilnehmen; auch ein Trijodid hat gewonnen werden können. Nur die Versuche zur Darstellung von Trichloriden blieben erfolglos. Es bestehen also von den zehn möglichen Gruppen von Diazotrihaloïden (wobei R ein beliebiges aromatisches Radical bedeutet) nicht weniger als neun:



Die Diazotrihaloïde bezw. Diazoperbromide sind bisher wohl allgemein gemäss den Structurformeln



als Verbindungen vom Hydrzintypus aufgefasst worden; theils weil sie als Additionsproducte der Diazohaloïde entstehen und letztere bis vor Kurzem auf den Azotypus  $\text{R} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{Br}$  bezogen wurden; theils weil sie durch Ammoniak glatt in sogen. Diazobenzolimide übergehen.