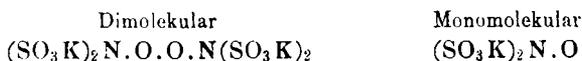


543. A. Hantzsch: Die Constitution des Frémy'schen Sulfazilats
und des Pelouze'schen Nitrosulfats.

(Eingegangen am 15. August 1905.)

Unter diesem Titel hat kürzlich E. Divers¹⁾ gegenüber meinen Anschauungen über die Natur der obengenannten Salze nach seiner Meinung »Thatsachen dargelegt, welche die Constitution dieser beiden Salze festzustellen gestatten« und zwar angeblich im Sinne der von ihm vertretenen Ansichten.

Wenn Divers für Frémy's Kaliumsulfazilat, das ich zusammen mit W. Semple in zwei Modificationen nachgewiesen und als ein Stickstoffperoxyd erkannt habe, in welchem ein Sauerstoffatom durch zwei Sulfonatreste $(\text{SO}_3\text{K})_2$ ersetzt ist, die folgenden speciellen Structurformeln nachgewiesen haben will:



und hieraus sogar »den Schluss gezogen hat, dass wir hier endlich einen definitiven Beweis für die Constitution des Stickstoffperoxyds besitzen«.



so beschränke ich mich gegenüber derartigen »definitiven Beweisen« — wohl in Uebereinstimmung mit allen modernen Chemikern — nach wie vor auf die Erklärung, dass rein chemische Formulierungen des Reactionsumsatzes überhaupt nicht im Stande sind, die seit Jahrzehnten ohne Erfolg behandelte Frage nach der Werthigkeit von Stickstoff und Sauerstoff in Stickperoxyd zu beantworten. Sie bleibt nach wie vor ungelöst — und damit natürlich auch die Frage nach der Structurformel des Frémy'schen Salzes, das ich wegen seiner Analogie mit Stickperoxyd Stickoxyddisulfonat genannt habe.

Anders verhält es sich mit der Frage nach der Constitution des sogen. Kaliumnitrosulfats von Pelouze, das nach mir die Sulfonatformel $\text{KO}_2\text{N}_2.\text{SO}_3\text{K}$, nach Divers die Sulfatformel $\text{KO.N:N.O.SO}_3\text{K}$ besitzt. Hierbei müssen zunächst einige Unrichtigkeiten in Divers' Arbeit berichtigt werden. Divers bemängelt, soweit ich seine Bemerkungen über die Nomenclatur verstehen kann, »den von Hantzsch gebrauchten Namen »Oxysulfonat«. Thatsächlich habe ich aber nur den von der Darstellung des Salzes abgeleiteten und bereits vorhandenen Namen »stickoxydschwefligsaures Salz« übernommen, aber vor allem

¹⁾ Diese Berichte 38, 1874 [1905].

den rationellen Namen »Isonitraminsulfonat«, entsprechend der von mir dem Salz erteilten Formel $\text{KO} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{N}_2\text{O} \cdot \text{OK}$ vorgeschlagen, weil das Salz analog den organischen »Isonitraminen« W. Traube's aus Stickoxyd und Natrium-Acetessigester bzw. Malonsäureester gebildet und deshalb nach meiner Auffassung auch analog constituirt ist.

Zweitens ist der in meiner Abhandlung¹⁾ über die Natur dieses Salzes enthaltene Satz, dass Alkylverbindungen Nichtelektrolyte sind, in Divers' Arbeit angeführt als »Hantzsch's Ausspruch, Alkalisalze seien Nichtelektrolyte«. Dieses sinnetstellende Citat ist allerdings nach den mir von der Redaction freundlichst erteilten Aufschlüssen auf einen Druckfehler zurückzuführen, wonach das in Divers' Manuscript enthaltene Wort »Alkylsalze« versehentlich in »Alkalisalze« verwandelt worden ist. Da aber in einer nachträglichen Berichtigung Divers²⁾ zwar zwei andere, nicht aber dieses Versehen corrigirt hat, muss dies hiermit durch mich geschehen.

Völlig unrichtig ist es endlich, wenn Divers in seinem Schlosssatz behauptet: »Haga und ich (Divers) stehen nicht allein da in der Bekämpfung der Ansichten von Hantzsch und Semple« (für die ich übrigens allein die Verantwortung übernehme), und wenn er sich hierbei auf Lachman und Thiele beruft, wonach das Salz deshalb nicht der von mir vorgeschlagenen Formel entsprechen könne, weil es kein Nitramid liefere. Hrn. Divers sind hiernach bedauerlicher Weise meine ausführlichen Widerlegungen dieses Einwurfs³⁾ ganz unbekannt geblieben, in denen ich bewiesen habe, dass das Salz aus Stickoxyd und Kaliumsulfit genau wie W. Traube's Salze aus Stickoxyd und organischen Estern $\text{R} \cdot \text{N}_2\text{O}_2\text{Me}$ nicht zur Gruppe der Nitramine, sondern der Isonitramine gehört, und dass es deshalb beim Ersatz der Gruppe R durch Wasserstoff garnicht (wie die Nitramine) Nitramid, sondern nur die isomere, untersalpetrige Säure erzeugen kann, die also »Isonitramid« (oder in der tautomeren Form Nitrosohydroxylamin) ist. Gerade hiernach ist das Additionsproduct $\text{SO}_3\text{K}_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_2$ auch zufolge seiner Spaltung ein Isonitramin, $\text{KOSO}_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_2\text{K}$ — und die Berufung von Divers auf Thiele und Lachman hinfällig.

Aber auch die Bildung des Salzes ist mit Divers' Auffassung, wonach es sich entsprechend der Formel $\text{KO} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{OK}$ von einem gemischten Anhydrid der Schwefelsäure und der untersalpetrigen Säure ableiten würde, nicht vereinbar. Zunächst ist es nicht richtig, dass, wie Divers (l. c. S. 1875) sagt, »in Wasser gelöstes Kaliumsulfit sich mit Stickoxyd verbindet; ebenso wie es nicht richtig ist, was Divers auf S. 1876 sogar gesperrt hervorhebt, dass das Salz entstehen kann, selbst

¹⁾ Diese Berichte 28 2753 [1895]. ²⁾ Diese Berichte 38, 2252 [1905].

³⁾ Ann. d. Chem. 292, 358; 299, 67.

wenn Alkali vorhanden ist. Denn es ist umgekehrt hervorzuheben, dass das Salz überhaupt nur entstehen kann, wenn freies Alkali im Ueberschusse vorhanden ist. Salze von Anhydrosäuren entstehen und bestehen aber bekanntlich niemals in überschüssig-alkalischer Lösung, und schon deshalb kann Divers' Anhydroformel nicht richtig sein. So ist auch die Beständigkeit des Salzes in alkalischer Lösung, d. i. seine Nichtspaltbarkeit durch Alkalien in Sulfat und Hyponitrit nicht, wie Divers (S. 1876 unten) meint, »scheinbar ein gewichtiger Einwand« gegen seine Formel, sondern thatsächlich ein solcher. Denn wenn Divers diese Behauptung durch den Hinweis auf die Alkalistabilität des Salzes $\text{KO} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{N}(\text{SO}_3\text{K})_2$ zu stützen glaubt, so ist dies deshalb hinfällig, weil beide Salze garnicht analog constituirt sind. Das letzterwähnte Salz leitet sich eben nicht von einem gemischten Säureanhydrid, sondern vom Hydroxylamin ab und spaltet sich einfach deshalb nicht durch Alkalien in Sulfat und Hydroxylamindisulfonat, weil bekanntlich in allen Hydroxylaminderivaten $\text{XO} \cdot \text{NR}_2$ der Säurerest X garnicht nach Art der Säureanhydride, sondern eher nach Art der Ester gebunden ist und deshalb sehr fest haftet. Das Verhalten dieses Salzes $\text{KO} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{N}(\text{SO}_3\text{K})_2$ vermag also die nach wie vor mit Divers' Anhydridformel unvereinbare Alkalistabilität des Isonitraminsulfonats nicht zu stützen. Dasselbe gilt von der Behauptung Divers', wonach seine Beobachtung, dass »dieses Salz in Gegenwart von Alkohol durch Alkali thatsächlich zersetzt wird und zwar zu einem Sulfat« angeblich »den besten Beweis dafür liefert, dass das Salz ein Sulfat und nicht ein Sulfonat ist«; denn die Begründung, dass »kein Fall bekannt ist, in welchem ein Sulfat und nicht ein Sulfit¹⁾ das Product der Hydrolyse eines Sulfonats in alkalischer Lösung ist«, wird hinfällig deshalb, weil es sich in diesem Falle garnicht um eine Hydrolyse oder Alkoholyse, d. i. nicht um eine Spaltung durch Wasser oder Alkohol, sondern um eine intramolekulare Zersetzung handelt: das Salz wird durch Alkali nicht in Sulfat übergeführt, sondern gerade umgekehrt vor dieser Zersetzung geschützt; es kann deshalb garnicht, wie dies Divers darstellt, »in Gegenwart von Alkohol durch Alkali zersetzt werden«, da eine Hydrolyse, die durch Alkali allein nicht eintritt, auch durch den Nichtelektrolyten Alkohol nicht eintreten oder nicht beschleunigt werden kann. Es handelt sich hierbei also um eine intramolekulare Zersetzung anderer Art, und zwar ähnlich der, wie sie in rein wässriger Lösung oder mit dem festen Salze (in Sulfat und Stickoxydul) erfolgt — wobei es für die hier discutierte Frage ganz unwesentlich ist, welche specielle Rolle der Alkohol bei diesem

¹⁾ An der betr. Stelle sind in Divers' Originaltext irrthümlicher Weise die Wörter »Sulfat« und »Sulfit« leider mit einander vertauscht worden.

Vorgang spielt, durch den die Gruppe SO_3K auf Kosten des Sauerstoffs der Gruppe $\text{N}_2\text{O}_2\text{K}$ schliesslich zu Sulfat oxydirt wird. Jedenfalls beweist diese Reaction ebenso wie alle übrigen, die aus dem Isonitraminsulfonat Sulfat erzeugen, nicht im geringsten, dass das ursprüngliche Salz wirklich ein Sulfat ist. So ist auch die Bildung von Sulfat aus dem Salz durch Natriumamalgam, von der Divers sagt: »es ist nicht denkbar, dass das Natrium ein Sulfonat in ein Sulfat umwandle«, auf's einfachste durch meine Sulfonatformel erklärbar. Bei dieser Reduction entsteht neben Schwefelsäure gleichzeitig Hydrazin — beide jedenfalls als Spaltstücke des aus Isonitraminsulfonat, $\text{KO}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{N}_2\text{O}_2\text{K}$, zuerst entstehenden Hydrazinsulfonats, $\text{KO}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{N}_2\text{H}_3$. Denn die Behauptung Divers', dass die Nichtauffindung des Hydrazinsulfonats einen Gegenbeweis gegen meine Formel bilde, steht völlig in der Luft, da die Hydrazinsulfonsäure nicht bekannt ist und ihre Eigenschaften nicht prognosticirt werden dürfen. Es ist durchaus zulässig, anzunehmen, dass Hydrazinsulfonsäure unter den eingehaltenen Reactionsbedingungen in Hydrazin und Sulfat gespalten werde, zumal, wie bestätigt werden konnte, schon die Amidosulfonsäure in alkalischer Lösung ziemlich rasch in Ammoniak und Sulfat gespalten wird.

Fundamental wichtig, weil nur durch meine Sulfonatformel $\text{KO}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{N}_2\text{O}_2\text{K}$ erklärlich und durch Divers' Sulfatformel $\text{KO}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{O}\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{OK}$ völlig unerklärlich, ist aber die von Divers selbst nachgewiesene Bildung von Aminosulfonat aus dem Salze durch Natriumamalgam. Denn Divers sagt zwar, »die Bildung dieser Substanz ist durch keine der beiden Formeln leicht zu erklären«, bleibt aber jeden Beweis für diese Behauptung hinsichtlich meiner Formel schuldig — denn die im Anschluss hieran ausgesprochene Ansicht, dass meine Formel die Bildung von Hydrazin nicht erklären könne, ist, wie oben dargethan, unrichtig.

Divers' Formel ist eine Sulfatformel; aus einem Sulfat kann aber in wässrig-alkalischer Lösung ein Aminoderivat der Schwefelsäure ebenso wenig entstehen, wie z. B. Aminomethan aus Methylnitrit. Da sich aber Aminosulfonsäure bildet, so ist dies nur möglich, wenn in dem ursprünglichen Salz der Sulfonsäurerest mit dem Stickstoff (also nicht mit dem Sauerstoff) verbunden ist, ebenso wie die Bildung von Aminomethan aus dem Isomeren des Methylnitrits, dem Nitromethan, nur möglich ist, weil in Letzterem das Methyl mit dem Stickstoff (also nicht mit dem Sauerstoff) verbunden ist. So bedeutet die Bildung von Aminosulfonat aus Isonitraminsulfonat einen unumstösslichen Beweis für die Richtigkeit meiner Auffassung und gegen die Richtigkeit von Divers' Formel für jeden, der die allgemein gültigen Principien der Constitutionsbestimmung anerkennt.