

Die Hämatinsäuren würden sich dann von einer carboxylirten Methyläthylmaleinsäure ableiten. Und mit dieser Auffassung harmonirt vollkommen, dass unter den Reductionsproducten der Hämatinsäure eine Aethyltricarballysäure erscheint.

Die Versuche zur Gewinnung dieser Säure sollen daher baldigst wieder aufgenommen werden.

Die genauere Beschreibung und Deutung der Versuche gedenke ich an anderer Stelle zu veröffentlichen.

Tübingen, im October 1900.

497. Otto Ruff: Zur Kenntniss des Jodstickstoffs.

[Aus dem ersten chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 19. October.)

Die Veröffentlichung dieser Arbeit ist veranlasst durch eine im letzten Heft des Centralblatts S. 835 (Annal. Chim. Phys. [7] 21, 5—87) referirte Untersuchung von Charles Hugot über die Einwirkung des Natriumammoniums und Kaliumammoniums auf einige Metalloide, im Verlaufe welcher derselbe auch die Einwirkung von Jod auf flüssiges Ammoniak studirt und dabei die neuen Verbindungen $NJ_3 \cdot 3NH_3$ und $NJ_3 \cdot 2NH_3$ gewonnen hat. Von etwas anderen Gesichtspunkten ausgehend, bin ich zu ähnlichen Resultaten gelangt und theile dieselben im Folgenden kurz mit. Ich schicke voraus, dass meine Versuche die mögliche Existenz und Zusammensetzung der von Hugot isolirten Verbindungen bestätigen, und wenn ich trotzdem darauf zurückkomme, so geschieht dies in der Erwartung, dass eine Mittheilung der zur Anwendung gekommenen Arbeitsmethode mit flüssiger Luft vielleicht auch weiteren Kreisen nützlich werden könnte.

Die Frage nach der Constitution des Jodstickstoffs war bislang immer noch eine offene, trotzdem sehr viele Forscher sich mit derselben beschäftigt haben; die wahrscheinlichste Formel — auch nach den jüngsten Untersuchungen von Chattaway¹⁾ — war die von Bunsen²⁾ aufgestellte $NJ_3 \cdot NH_3$. Bunsen hat dieselbe durch Zersetzung des Jodstickstoffs mit Salzsäure und Bestimmung des Verhältnisses N:J abgeleitet.

¹⁾ Proceedings Chem. Soc. 15, 17—22.

²⁾ Ann. d. Chem. 84, 1.

Sollten aber wirklich keine partiell substituirten Jodammoniakverbindungen möglich sein? Gattermann¹⁾ hat nach seinen Untersuchungen an den Chlorstickstoffen solche partiell substituirte Ammoniakverbindungen für durchaus möglich gehalten.

Die Entscheidung dieser Frage hoffte ich durch ein Studium der Reaction zwischen Jod und Natriumamid herbeiführen zu können. — Diese erfolgt beim Zusammenbringen der trocknen Substanzen und bei gelindem Erwärmen unter Feuererscheinung; in kaltem Aether verläuft sie sehr unvollständig, dagegen lässt sie sich in flüssigen Ammoniak von -60° rasch und vollständig durchführen und lieferte mir eine Reihe von Jodstickstoffammoniakverbindungen, die auf 1 Atom Jod $\frac{2}{3}$ —4 Atome Stickstoff enthielten — je nach den Temperatur- und Druck-Bedingungen, die beim Auswaschen und Trocknen derselben eingehalten wurden.

Da ich die gleichzeitige Bildung eines Jodstickstoffs aus Jod und Ammoniak durch Arbeiten bei möglichst niedriger Temperatur verhindern zu können hoffte, unterwarf ich auch die Einwirkung von Jod auf flüssiges Ammoniak einer eingehenden Untersuchung. Diese lieferte mir aber bei gleichen äusseren Bedingungen dieselben Endproducte.

Der Verlauf dieser Reactionen machte es mir wahrscheinlich, dass die verschiedenen analysirten Verbindungen Ammoniakverbindungen eines und desselben Jodstickstoffs seien; doch das Problem der Constitution auf diesem Wege definitiv zu entscheiden, war mir bislang nicht möglich. Hugot war hierin glücklicher, indem er durch die Untersuchung der Einwirkung von Natriumammonium auf den gewöhnlichen Jodstickstoff einwandfrei beweisen konnte, dass diesem die Formel $NJ_3 \cdot NH_3$ zukomme.

Zur Erreichung der nöthigen niederen Temperaturen bediente ich mich flüssiger Luft, die gestattet, durch Kühlung geeigneter Flüssigkeiten (Alkohol, Aether, Petroläther) in bequemster Weise beliebig tiefe Temperaturen zu erzeugen. Für Temperaturen bis zu -90° verwendet man am besten Alkohol und verfährt dabei so, dass man in einen Dewar'schen Becher oder in das Innere von 2 in einander gesteckten, durch Watte isolirten Bechergläsern erst flüssige Luft bringt und dann Alkohol in dünnem Strahle zufließen lässt; der Alkohol erstarrt erst, weicht dann bei weiterem Alkoholzusatz wieder auf und wird dickflüssig. Ist die Temperatur auf -70° gestiegen, so giebt man von Neuem flüssige Luft und dann wieder Alkohol zu, bis hinreichend viel Kältemischung bereitet ist. Giesst man die flüssige Luft in den warmen Alkohol, mit dem sie sich nicht mischt, so wird

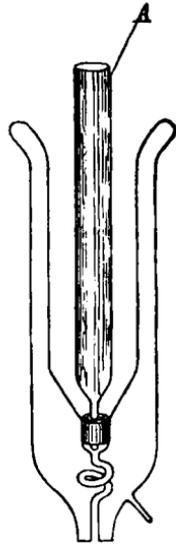
¹⁾ Diese Berichte 21, 751.

dieser in Folge der rapiden Verdampfung der Luft aus den Gefässen herausgeschleudert.

Zum Abfiltriren der entstandenen Verbindungen benutzte ich bestehenden Apparat ¹⁾, dessen innere Röhre *A* mit Glaswolle und Asbest beschickt wird und zum Abfiltriren der Substanz dient, während sich in dem äusseren Dewar'schen Gefäss die Kältemischung befindet.

Das Einfüllen geschah stets mit Hülfe eines langhalsigen, vorher gekühlten Trichterchens, um jede Erwärmung dabei zu vermeiden. Das nöthige Ammoniak wurde einer Bombe entnommen, über Aetznatron getrocknet und durch Einleiten in ein stark gekühltes Rohr condensirt.

Zur Analyse der isolirten Jodstickstoffammoniakverbindungen wurde im Allgemeinen nur das Verhältniss Jod:Stickstoff bestimmt; die Analyse selbst wurde so ausgeführt, dass die Substanz enthaltende Röhrcchen in auf 0° gekühlte, sehr verdünnte, wässrige, schweflige Säure unter möglichstem Ausschluss des Lichtes gebracht wurde; die Lösung des Jodstickstoffs erfolgte dann glatt und die Entwicklung von gasförmigem Stickstoff war minimal. Die schweflige Säure wurde nach Zusatz von etwas Schwefelsäure durch Kochen der Lösung am Rückflusskühler im Wasserstoffstrom entfernt, alsdann wurden Jod und Ammoniak in der Lösung theils gewichtsanalytisch, theils titrimetrisch neben einander in der üblichen Weise bestimmt.



Reaction zwischen flüssigem Ammoniak und Jod.

Trägt man Jod in auf -60° gekühltes Ammoniak ein, so zerfällt es rasch in ein schwarzes Pulver, das sich allmählich mit gelber Farbe wieder löst, und, wenn genügend Jod zugesetzt war, einer in grünlich schillernden, braurothen Blättchen auskrystallisirenden Substanz Platz macht. Dieselbe wurde abfiltrirt, ausgepresst und erst mit Ammoniak, dann mit absolutem Aether (stets -60°) gewaschen, bis der Aether ammoniakfrei abließ.

Die Analyse ergab:

1. 0.1199 g AgJ und 0.0385 g NH_3 , also das Atomverhältniss J:N = 5.1:22.6 = 3:13.3, und
2. 0.0725 g AgJ und 0.2674 g $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$, also J:N = 3.08:12.1 = 3:11.76.

Also entsprechend der Formel: $\text{NJ}_3 + 12\text{NH}_3$.

¹⁾ Den Apparat liefert R. Burger, Berlin, Chausseestr. 2 E.

Diese Verbindung hat Hr. Hugot, der bei höheren Temperaturen (-30°) arbeitete, nicht erhalten.

Verwendet man ein nur auf -35 bis -40° abgekühltes Ammoniak, so sind beim Eintragen des Jods die Erscheinungen durchaus ähnliche, doch erhält man jetzt olivgrüne Nadeln, die, 2-mal mit flüssigem Ammoniak und 6-mal mit absolutem Aether von -40° gewaschen, folgende Zahlen gaben:

1. 0.1137 g AgJ, 0.0113 g NH_3 , also $\text{J:N} = 4.88:6.64 = 3:4.09$.
2. 0.0429 g AgJ, 0.0533 g $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$, also $\text{J:N} = 1.84:2.41 = 3:3.93$.

Dem entspricht die Formel: $\text{NJ}_3 + 3\text{NH}_3$.

Wird diese Verbindung bei -35° im Vacuum getrocknet, so wird sie hell braungrün und ihr Atomverhältniss faud ich nun $\text{J:N} = 1:1.03$ oder wie $3:3.09$, also entsprechend der Formel: $\text{NJ}_3 \cdot 2\text{NH}_3$.

Gef. 0.1404 g AgJ und 0.0105 g NH_3 , also $\text{J:N} = 5.975:6.18 = 3:3.09$.

Trocknet man bei -30 bis -25° im Vacuum, so geht wieder Ammoniak fort, man erhält rothviolette Nadeln, deren Zusammensetzung der Formel $\text{NJ}_3 \cdot \text{NH}_3$, also dem gewöhnlichen Jodstickstoff entspricht:

Gef. 1. 0.2336 g AgJ, 0.01147 g NH_3 , also $\text{J:N} = 10.03:6.75 = 3:2.02$.

2. 0.1282 g AgJ, 0.00612 g NH_3 , also $\text{J:N} = 3:1.97$.

Mit Ausnahme des letzten Jodstickstoffs fand ich bei den niederen Temperaturen, bei denen die anderen Verbindungen überhaupt nur existenzfähig sind, dieselben nicht explosiv. Mit einer Erhöhung der Temperatur geht auch ein Zerfall der ammoniakreicheren Verbindungen Hand in Hand, und man erhält aus ihnen bei gewöhnlicher Temperatur halbflüssige Gemische von Jod, Jodammonium und dem gewöhnlichen Jodstickstoff, der sich daraus durch Waschen mit Aether und Wasser leicht isoliren lässt, und auch die Veranlassung für die mehr oder weniger explosiven Eigenschaften dieser Zersetzungsproducte sein dürfte.

Das bei der Einwirkung von Jod auf flüssiges Ammoniak stets zuerst auftretende schwarze Pulver ist möglicher Weise $\text{NJ}_3:\text{NJ}_3$, welches sich mit Ammoniak zu der Doppelverbindung $\text{NJ}_3:\text{NH}_3$ umsetzt, die unter Aufnahme von Krystallammoniak die verschiedenen, oben beschriebenen Verbindungen liefert. Bei der raschen Umwandlung des schwarzen Pulvers in die Krystallammoniakverbindungen war es mir aber nicht möglich, dasselbe zu isoliren.

Reaction zwischen Natriumamid und Jod in flüssigem Ammoniak.

Natriumamid und flüssiges Ammoniak reagiren nicht mit einander, bei Zusatz von Jod erfolgt aber eine äusserst beftige Reaction, die durch Einstellen der Röhre in flüssige Luft und durch allmähliches Eintragen des Jods gemässigt werden muss. Dabei bildet sich eine

schwarze, Natrium, Stickstoff und Jod enthaltende Verbindung, die mir bislang keine scharfen Zahlen gab, die aber auf 1 Atom Stickstoff nahezu 3 Atome Jod und 2 Atome Natrium enthält und somit der Formel Na_2NJ_3 entspricht.

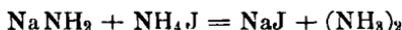
Gefunden: 0.1247 g AgJ : 0.0249 g Na_2SO_4 : 0.00314 g NH_3 , d. h. das Atomverhältniss: J : Na : N = 5.3 : 3.5 : 1.85 = 3 : 1.98 : 1.05.

Der Stickstoff tritt hier also fünfwerthig auf und dürfte daher als solcher auch im Jodstickstoff enthalten sein, dessen Formel danach $\text{NJ}_3:\text{NH}_3$ zu schreiben ist.

Ist auf 1 Mol. Natriumamid nur ein wenig mehr denn ein Atom Jod verbraucht, so ist diese Reaction zu Ende und bei weiterem Jodzusatze treten an Stelle der ersten natriumhaltigen Verbindung allmählich die obengenannten Jodstickstoff-Ammoniak-Verbindungen. Diesen Thatsachen entspricht am besten die folgende Gleichung:



Nach Zusatz von 2 Atomen Jod ist bei -60° alles in die oben beschriebene, grünschillernde Verbindung $\text{NJ}_3.12\text{NH}_3$ oder bei -40° in die andere $\text{NJ}_3.3\text{NH}_3$ übergegangen, aus der sich durch Einhalten analoger Bedingungen alle die oben genannten Verbindungen gleichfalls isoliren liessen. Ohne Zusatz des zweiten Atoms Jod lässt sich die Umwandlung der Natriumjodstickstoffverbindung in die Jodstickstoffammoniakverbindungen auch durch Zusatz von Jodammonium erreichen, das mit Natriumamid glatt nach der Gleichung:



reagirt, wenn man nach Beendigung der Reaction zwischen 1 Mol. NaNH_2 und 1 Atom Jod noch 1 Mol. Ammoniumjodid zusetzt.

498. A. Hegershoff und W. Chr. König: Einige isomere Acetylthioharnstoffe der Naphtalinreihe.

[Mittheilung aus dem agr.-chem. Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 29. October.)

Durch Einwirkung von Essigsäure-Anhydrid auf einige monosubstituirte aromatische Thioharnstoffe erhielt der Eine von uns¹⁾ Acetyl-derivate, welche sich beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt in höher schmelzende, mit Ersteren isomere Körper umlagern.

Die Eigenschaften dieser Isomeren waren sehr verschieden, besonders im Verhalten gegen Natronlauge und Quecksilberoxyd. Die

¹⁾ A. Hegershoff, diese Berichte 32. 3649.