

202. Walter Peters: Über Reaktionen bei tiefer Temperatur.

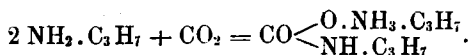
[II. Mitteilung: Sulfide und Carbamate.]

(Eingegangen am 16. März 1907.)

Die in der ersten Mitteilung¹⁾ besprochenen Reaktionen, welche die Blausäure mit einer Reihe organischer Basen eingeht, veranlaßten mich, das Verhalten zweier weiterer schwacher Säuren, Schwefelwasserstoff und Kohlendioxyd, gegen dieselben Basen bei der Temperatur des Äther-Kohlensäure-Gemisches in den Kreis meiner Untersuchungen zu ziehen.

Die hierbei erhaltenen Resultate waren im wesentlichen den bei den Cyaniden gefundenen analog. Schwefelwasserstoff geht mit Propylamin, Diäthylamin, Triäthylamin, Tripropylamin, *as.*-Dimethylhydrazin, Pentamethyldiamin, Piperidin und Coniin Verbindungen ein, in denen, soweit sie der Analyse zugänglich waren, auf 1 Mol. Schwefelwasserstoff stets 2 Mol. der Base, auch des *as.*-Dimethylhydrazins, kommen und die zwar nicht mehr bei Zimmertemperatur, aber immerhin bei höherer Temperatur als die entsprechenden Cyanide existenzfähig sind. Der Umstand, daß das Pentamethyldiamin-Derivat schon bald nach seiner Entstehung bei -70° sich zersetzt, läßt die Erwartung zu, daß der Schwefelwasserstoff bei noch tieferen Kältegraden auch in einer Lösung von Propylendiamin einen Niederschlag fälle.

Kohlendioxyd bildet mit Propylamin und *as.*-Dimethylhydrazin schon bei Zimmertemperatur, mit Piperidin in Eis-Kochsalz-Gemisch, mit Diäthylamin, Propylen- und Pentamethyldiamin erst im Kohlensäure-Äther-Gemisch Salze, von denen natürlich nur die letzteren isoliert wurden. Der Reaktionsverlauf ist der Bildung des Ammoniumcarbamats durch Einleiten von Ammoniak und Kohlendioxyd in Alkohol analog und entspricht daher wohl folgender Formel:



Im Carbamat des Diäthylamins kommt 1 Mol. Kohlendioxyd auf 2 Mol. Base, in jenen des Propylen- und Pentamethyldiamins auf 1 Mol. Base, was mit dem Verhalten genannter Amine gegen andere Säuren in Einklang steht. Mit tertiären Basen kann das Kohlendioxyd deswegen keine Verbindung eingehen, weil sich zwar Wasserstoff vom Stickstoff loslösen kann, aber keine Alkylgruppe, und weil in den tertiären Basen alle Wasserstoffatome durch organische Radikale vertreten sind.

¹⁾ Diese Berichte 39, 2782 [1906].

Die bei Zimmertemperaturen dargestellten Carbaminat^e verschwinden auch nach wenigen Stunden vom Tonteller; es besteht also zwischen diesen und den bei starker Kälte dargestellten Salzen bezüglich der Zersetzlichkeit bei gewöhnlichen Wärmegraden kein grundlegender, sondern nur ein gradweiser Unterschied.

Die Methode der Darstellung war bei den Sulfiden dieselbe wie bei den Carbaminaten. Ich löste 0.5—1.0 g der Base in ca. 10 ccm absolutem Äther, kühlte die Lösung auf -70° ab und leitete ohne Vorkühlung getrockneten Schwefelwasserstoff resp. Kohlendioxyd ein, da in der Kälte die spezifische Wärme stark abnimmt und der Absorptionskoeffizient des Äthers für die erwähnten Gase dann bedeutend zunimmt. Umschütteln beschleunigt die Ausfällung des Salzes und verhindert gleichzeitig Verstopfung des Einleitungsrohres. Den Niederschlag goß ich samt dem Lösungsmittel, ohne vorher zu filtrieren, auf eine Tonplatte, die auf einem gläsernen Dreifuß in einer versilberten Dewarschen Schale stand und den Äther in $\frac{1}{2}$ —1 Stunde aufzog. Über die Tonscheibe in die erwähnte Schale hatte ich vorher flüssige Luft fließen lassen und zwar umsomehr, je tiefer der Zersetzungspunkt des zu trocknenden Salzes lag.

Wie bei den Cyaniden mußte ich auch hier zu Verhältnisanalysen meine Zuflucht nehmen. Zu diesem Zwecke trug ich nach dem Trocknen das Sulfid mittels eines Spatels in 100 ccm fast eiskalten Wassers ein, denen ich wenige ccm konzentrierter Salzsäure zugesetzt hatte, verschloß den Maßzylinder und schüttelte um. Darnach goß ich je nach der eingetragenen Substanzmenge 50 oder 100 ccm heraus, prüfte auf saure Reaktion und bestimmte zunächst durch Titration mit $\frac{1}{10}$ -n. Jod den Gehalt an Schwefelwasserstoff. Darnach trieb ich die Base im Kjeldahlschen Apparate über und bestimmte in der vorgelegten $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure den Überschuß. Stand die gefundene Menge $\frac{1}{10}$ -n. Jod zu jener der $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure im Verhältnis 1:1, also die Menge des Schwefelwasserstoffes zu jener des Amins im Verhältnis 1:2, so war damit die Existenz eines neutralen Sulfids erwiesen.

Komplizierter gestaltete sich die Analyse eines Carbaminates. Dasselbe wurde in 100 ccm 2-prozentiger Chlorbaryumlösung eingetragen, das ausgefallene Bariumcarbonat gewogen und die Base wieder nach Kjeldahl bestimmt. Im Falle des Pentamethyldiammoniumcarbaminats ließ sich das Amin wegen seines hohen Siedepunktes nicht im Kjeldahlschen Apparate über treiben. Daher schlug ich hier folgenden Weg ein: Ich trug das Salz in 100 ccm Wasser ein, teilte die Lösungen in zwei Hälften und versetzte die eine mit Chlorbariumlösung, die andere mit 50 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure und Methylorange, um darnach mit $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge auf Gelb zurückzutitrieren. Standen die so gefundenen Mengen Kohlendioxyd und Base im Verhältnis 1:2 im Falle eines Monoamins, 1:1 im Falle eines Diamins, so war damit erhärtet, daß ein neutrales Carbaminat vorlag.

Es wurde außerdem versucht, Additionsreaktionen, die bei gewöhnlicher Temperatur nicht gelingen, bei tiefer durchzuführen, jedoch

ohne Erfolg. Von der Anwendung von Druck wurde abgesehen, da durch denselben Flüssigkeiten — und um solche handelte es sich hierbei stets, da die reagierenden Körper in gelöstem Zustande verwendet wurden — nur in sehr geringem Grade komprimiert werden. Da Glutaconsäureester 2 Atome Brom addiert, hoffte ich, in der Kälte ein analoges Jodadditionsprodukt zu erhalten; beim Zusammengießen der auf -70° abgekühlten Lösungen des Esters und des Jods in Äther verschwand jedoch die Farbe des letzteren nicht. — Trotzdem Trithioaldehyd in der Wärme Sauerstoffmoleküle addiert, ließ sich in der Kälte keine Bromaufnahme beobachten; denn nach dem Zusammengießen der -70° kalten Lösungen von 1 Mol. Aldehyd und 3 Mol. Brom in Schwefelkohlenstoff blieb die Farbe des letzteren Reagens selbst über Nacht erhalten. — Mac Intosh¹⁾ war es gelungen, bei tiefer Temperatur an Aceton Brom anzulagern, mein Versuch, unter gleichen Bedingungen an Trithioaceton Brom zu addieren, schlug fehl. Äthylsulfid und Äthylselenid nehmen bei gewöhnlicher Temperatur 2 Bromatome oder 2 Sauerstoffatome auf, wobei der zweiwertige Schwefel in vierwertigen, resp. sechswertigen übergeht. Die Erwartung, daß beide Körper bei -70° 4 Bromatome in Schwefelkohlenstoff resp. Hexanlösung addieren könnten, traf nicht ein.

Ein positives Resultat erzielte ich nur in der Bildung von Phosphorpentajodid durch Anlagerung von Jod an Phosphortrijodid. Zu diesem Ende löste ich 1.93 g (1 Mol.) PJ_3 und 1.1 g J (fast 1 Mol. J_2) in Schwefelkohlenstoff auf und kühlte beide Lösungen, die sich in zur Abhaltung der Luftfeuchtigkeit verkorkten Reagensgläsern befanden, in einem Äther-Kohlensäure-Gemisch. Nach dem Zusammengießen beider Lösungen war die Mischung dunkelbraun, aber nicht undurchsichtig, während das Jod sich in Schwefelkohlenstoff mit dunkelvioletter, das Phosphortrijodid mit Orangefarbe löst. Später schieden sich auch dunkelbraune Krystalle ab. Bei Erwärmung vertieft sich die Farbe zusehends: ein Zeichen fortschreitender Zersetzung. Aus dieser Farbänderung kann man mit ziemlicher Sicherheit auf die Existenz des Phosphorpentajodids schließen. Von einer Analyse mußte ich Abstand nehmen, da der Körper an feuchter Luft sich noch schneller als Phosphortrijodid zersetzt und der von W. Steinkopf²⁾ beschriebene Apparat nur bei Zimmertemperatur sich handhaben läßt.

Das Mißlingen der anderen Additionen im Gegensatz zu dem glatten Verlauf der Salzbildungen kann hierdurch erklärt werden: Die Bildungsgeschwindigkeit eines Körpers nimmt mit sinkender Temperatur stets ab, seine Zersetzungsgeschwindigkeit kann abnehmen, aber

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 87, 784.

²⁾ Diese Berichte 40, 400 [1907]

auch konstant bleiben; in letzterem Falle kommt es nicht zu seiner Abscheidung.

I. Sulfide.

Propylammoniumsulfid. Krystallinische Flocken in sehr guter Ausbeute vom Zersetzungspunkt -10° bis -2° , sodaß es in Eis-Kochsalz-Gemisch haltbar ist.

I. 50 ccm Lösung: 27.4 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jod, 23.0 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure also Verhältnis: 1:1.68. II. 50 ccm Lösung derselben Darstellung: 28.85 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jod, 24.1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure, Verhältnis: 1:1.67.

Diäthylammoniumsulfid. Krystallinisches Pulver, zersetzt sich zwischen -5° und 0° und bildet sich daher schon in Eis-Kochsalz-Gemisch, ist bereits von Isambert¹⁾ auf einem anderen Wege erhalten, aber nicht analysiert worden.

100 ccm Lösung: 10.7 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jod, 11.5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure, Verhältnis: 1:1.68.

Triäthylammoniumsulfid. Schlechte Ausbeute. Zersetzungspunkt -55° bis -45° .

100 ccm Lösung: 5.2 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jod, 4.8 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure, Verhältnis: 1:1.85.

Tripropylammoniumsulfid. Deutlich krystallinisches Pulver in schlechter Ausbeute, zersetzt sich bei -50° bis -40° .

I. 50 ccm Lösung: 22.7 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jod, 18.3 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure, Verhältnis: 1:1.61. II. 50 ccm derselben Lösung: 21.5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jod, 17.4 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure, Verhältnis: 1:1.62.

as.-Dimethylhydrazoniumsulfid. Das hierzu verwendete as.-Dimethylhydrazin wurde nach der Angabe E. Fischers²⁾ bereitet und enthielt noch etwas Wasser, was aber bei einer Verhältnisanalyse ohne Einfluß auf das Resultat ist. Das pulverige Sulfid zersetzt sich zwischen -50° und -40° .

I. 50 ccm Lösung: 56.0 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jod, 54.0 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure, Verhältnis: 1:1.93. II. 50 ccm derselben Darstellung: 58 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jod, 52.0 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure, Verhältnis: 1:1.80.

Pentamethylendiammoniumsulfid. Es fällt bei -70° bereits gelblich aus, wird bald klebrig, und konnte wegen dieser enormen Unbeständigkeit nicht isoliert werden.

Piperidiniumsulfid. Leitete ich in die Lösung der Base bei -70° Schwefelwasserstoff langsam ein, so schied sich das Sulfid in schönen glänzenden Nadeln, bei raschem Einleiten und gleichzeitigem Umschütteln dagegen als Brei ab. Bei -20° fällt es bereits gelblich aus und zersetzt sich zwischen -5° und -0° völlig.

¹⁾ Jahresbericht 1883, 81.

²⁾ Ann. d. Chem. 199, 308.

I. 50 ccm Lösung: 37.6 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jod, 39.0 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure, Verhältnis: 1:2.07. II. 50 ccm derselben Darstellung: 37.2 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jod, 39.0 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure, Verhältnis: 1:2.10.

Coniiniumsulfid. Der pulverige Körper zersetzt sich zwischen -12° und -7° . Die verwendete Base war, da vorher frisch destilliert, nahezu farblos.

I. 50 ccm Lösung: 18.8 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jod, 16.5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure, Verhältnis: 1:1.76. II. 50 ccm derselben Darstellung: 19.9 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jod, 1.64 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure, Verhältnis: 1:1.64.

II. Carbamate.

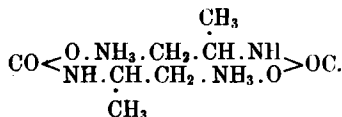
Diäthylammoniumcarbaminat. Krystallisiert in Prismen, zersetzt sich bei -25° bis -15° .

I. 0.6515 g BaCO_3 , 71.5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure, Verhältnis: 1:2.16.

II. 0.7139 g BaCO_3 , 74.2 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure, Verhältnis: 1:2.05.

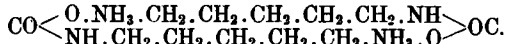
Propylendiammoniumcarbaminat. Dies flockige Salz zersetzt sich um -40° herum.

0.0638 g BaCO_3 , 1.3 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure, Verhältnis: 1:1.00. Also folgende Formel:



Pentamethyldiammoniumcarbaminat. Das flockige Salz wird erst bei ca. 10° klebrig, läßt sich aber nicht in Eis-Kochsalz-Mischung erzeugen.

0.4238 g BaCO_3 , 43.0 ccm $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 , Verhältnis 1:1.00. Also Formel:



Hrn. Prof. Hantzsch danke ich für das mir bei dieser Arbeit bezeugte Interesse.

Leipzig, I. Chemisches Laboratorium des Universität.

203. Fr. Emich: Die hydrolytische Spaltung des Kochsalzes als Vorlesungsversuch.

(Eingegangen am 15. März 1907.)

Da die hydrolytische Spaltung des Kochsalzes¹⁾ trotz ihrer theoretischen und praktischen Wichtigkeit in den gebräuchlichen Experimentierbüchern nicht vorkommt, glaube ich, daß die Beschreibung eines einschlägigen Versuches angebracht sein könnte. Er beruht auf

¹⁾ Vergl. z. B. Spring, diese Berichte 18, 344 [1885].