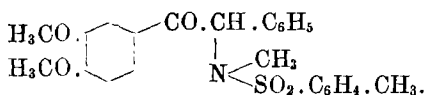


3,4-Dimethoxy- β -[methyl-*p*-toluolsulfonyl-amino]-
desoxybenzoin,



Der Ersatz des Bromatoms in dem Desylbromid durch Methyl-*p*-toluolsulfamid kann sehr leicht bewerkstelligt werden. Man braucht das Bromid nur mit der berechneten Menge des Sulfamidkaliums in Acetonlösung bei gewöhnlicher Temperatur auf der Maschine 3 Stunden zu schütteln und durch Filtration vom ausgeschiedenen Bromkalium zu trennen, so erhält man nach dem Abdestillieren des Acetons einen weißen Rückstand der gesuchten Substanz. Sie wurde aus Benzol gereinigt. Weiße Krystalle vom Schmp. 180°. Ausbeute ca. 70 % der Theorie.

0.3458 g Sbst.: 11 cem N (18°, 711 mm). — 0.3280 g Sbst.: 0.1773 g BaSO₄.
C₂₄H₂₅O₅NS. Ber. N 3.2, S 7.3.
Gef. » 3.4, » 7.4.

Universität Genf, Laboratorium für organische Chemie.

13. Fritz Ephraim und Elias Rosenberg: Über die Natur der Nebenvalenzen. XVII¹⁾: Vorausberechnung der Zersetzungstemperaturen von Ammoniakaten.

(Eingegangen am 17. Oktober 1917.)

In gewissen Fällen hat es sich als möglich erwiesen, das Existenzgebiet von Verbindungen rein theoretisch vorauszuberechnen, ohne die Verbindung selbst schon in Händen zu haben²⁾. Diese Möglichkeit folgte aus der Beobachtung, daß das Verhältnis der Dissoziationstemperaturen analoger Derivate zweier verwandter Grundsubstanzen nahezu konstant ist. Es seien z. B. die Grundsubstanzen Nickel- und Kobaltsalze, und es sollen die von diesen derivierenden Ammoniakate auf ihre Existenzfähigkeit geprüft werden. Dann läßt sich durch Division der absoluten Dissoziationstemperatur des Nickel-hexammin-jodids durch die der analogen Kobaltverbindung ein Quotient errechnen, der dem durch Division der Dissoziationstemperaturen der entsprechenden Chloridverbindungen ganz ähnlich ist. Dieser Quotient, der also an einem einzigen Verbin-

¹⁾ XVI. Abhandlung, B. 50, 1088 [1917].

²⁾ B. 45, 1325 [1912] und spätere Abhandlungen, zuletzt B. 50, 1069 [1917].

zungspaar ermittelbar ist und als Temperaturmodul der Tension bezeichnet werden kann, soll es gestattet, die Tension aller Kobalt-hexammin-Verbindungen theoretisch auszurechnen, wenn die der entsprechenden Nickelverbindungen bekannt ist.

Es ist voranzusehen, daß diese Regel in ihrer genauen Erfüllung nur einen idealen Grenzfall darstellt; jedenfalls darf sie nie ohne vorherige Prüfung angewandt werden. Die früheren Untersuchungen über diesen Gegenstand hatten auch die Grenzen ihrer Anwendbarkeit schon erkennen lassen. Im Folgenden soll nun entschieden werden, wie sich die Anwendbarkeit im günstigsten Falle gestaltet. Hierzu wurden Hexammine von Nickelsalzen mit denen von Kobaltsalzen verglichen. Die folgende Tabelle enthält die verglichenen Verbindungen und ihre experimentell gefundenen Dissoziationstemperaturen. In der vorletzten Spalte befinden sich die für die Kobaltverbindungen aus den Nickelwerten unter Anwendung des Moduls $Ni/Co = 1.075$ ¹⁾ berechneten Resultate. Die letzte Spalte enthält die Differenz zwischen den gefundenen und berechneten Temperaturen.

Nr.	Verbindung	Gefundene Dissozia- tions-Temperatur für		Theor. ber. für Co	Δ
		Ni-Salz	Co-Salz		
1	MeJ ₂ , 6NH ₃	235.5°	199°	200°	- 1°
2	MeBr ₂ , 6NH ₃	209°	177°	174.5°	+ 2.5°
3	Me(NO ₂) ₂ , 6NH ₃	192.5°	160.5°	160°	+ 0.5°
4	MeS ₂ O ₆ , 6NH ₃	186.5°	156.5°	154.5°	- 2°
5	MeCl ₂ , 6NH ₃	177°	142°	145.5°	+ 3.5°
6	MeSO ₄ , 6NH ₃	143.5°	116°	114.5°	- 2°
7	Me(CH ₃ .CO ₂) ₂ , 6(?)NH ₃	83°	55.5°	58.5°	- 3°
8	Me(H.CO ₂) ₂ , 6NH ₃	35.5°	21.5°	14°	+ 7.5°
9	Me(H ₂ PO ₂) ₂ , 6NH ₃	95°	51°	69°	+ 18°

Bei den ersten sieben Verbindungen dieser Tabelle, allenfalls noch bei der achten, stehen die gefundenen und berechneten Werte wirklich innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler, die aus früher angegebenen Gründen nicht zu eng gesteckt werden dürfen. Nur bei der letzten Verbindung werden diese Fehlergrenzen nicht unerheblich überschritten, aber wohl nur infolge von Beobachtungsschwierigkeiten. Das Nickelhypophosphit zersetzt sich jedoch oberhalb 60° rasch unter Gasentwicklung²⁾, so daß die Extrapolation auf Atmosphärendruck schon von niedrigen Druckwerten aus erfolgen mußte. Die Abweichung bei dieser Verbindung vermag daher die Regel, die zur Vorausberechnung führt, nicht mit Sicherheit zu entkräften.

¹⁾ vergl. B. 45, 1328 [1912].

²⁾ B. 46, 3111 [1913].

Versuche.

Die zum Vergleich dienenden Nickelverbindungen sind bereits früher¹⁾ beschrieben worden. Auch ein Teil der Kobaltverbindungen wurde schon früher²⁾ studiert; auf diese wird im Folgenden nicht mehr eingegangen.

Kobaltnitrat mit Ammoniak.

Wasserfreies Kobaltnitrat läßt sich bekanntlich durch Erhitzen des wasserhaltigen Salzes nicht erhalten. Es entweichen dabei erhebliche Mengen von Salpetersäure. Auch durch Fällen der konzentrierten, wäßrigen Lösung mit Ammoniak bekommt man zwar ein Ammoniakat, aber kein wasserfreies, wie schon Frémy³⁾ feststellen konnte, und überdies ist die Trocknung infolge der leicht eintretenden Oxydation sehr erschwert.

Dagegen gelingt es, durch Behandeln des Trihydrats in einem sauerstofffreien Ammoniakstrom das Wasser auszutreiben, ohne daß wesentliche Zersetzung eintritt. Das Wasser destilliert ab, besonders wenn man das Reaktionsgefäß später in einem Bade von 80° hält. Dabei färbt sich die Substanz zuerst grün, dann blau, später olivengrün, schließlich rosa. Zum Schluß wurde das Ammoniakat bei Zimmertemperatur völlig mit Ammoniak gesättigt.

Ganz läßt sich allerdings auch nach dieser Methode die Bildung basischer Salze nicht vermeiden, aber sie bleibt gering und ist für die Messungsversuche unschädlich, da, wie besonders festgestellt wurde, die Tension durch sie nicht wesentlich beeinflußt wird. Entfernt man nämlich aus der Substanz durch Absaugen einen Teil des Ammoniaks, so stellt sich der ursprüngliche Druck fast unverändert wieder her, der beobachtete Druck ist also derjenige einer einheitlichen Substanz. In der Analyse macht sich das Vorhandensein basischen Salzes dagegen in Ammoniakmangel deutlich fühlbar.

0.4452 g Sbst.: 0.2452 g CoSO₄. — 0.2102 g Sbst.: 44.25 ccm ⁿ/₁₀-H₂SO₄.
— 0.2260 g Sbst.: 42.6 ccm ⁿ/₁₀-H₂SO₄.

Co(NO₃)₂, 6 NH₃. Ber. Co 20.77, NH₃ 35.8.

Gef. » 20.96, » 32.02, 32.00.

Die Tensionsmessung ergab folgende Resultate:

Temp.:	21	109.5	131	137.5	152	153	157.5	160° ⁴⁾
Druck:	13	129	209	271	471	535	650	760 mm.

Kobaltdithionat mit Ammoniak.

Das Kobaltdithionat-octohydrat wurde im Exsiccator entwässert, bis 5 Mol. Wasser entwichen waren. Darauf wurde es bei 60° im

¹⁾ B. 46, 3113 [1913]. ²⁾ Ph. Ch. 81, 519 [1913]; 83, 207 [1913].

³⁾ A. ch. [2] 35, 257 [1852].

⁴⁾ Bei den Temperaturen wurde die Thermometer-Korrektur (Ph. Ch. 81, 516) angebracht. Die Werte für Atmosphärendruck sind extrapoliert.

Ammoniakstrom behandelt. Nach einigen Minuten färbte es sich blaugrün, nach 2 Stunden war es wieder rosarot geworden. Schließlich wurde die Temperatur unter dauerndem Durchleiten von Ammoniak bis auf 140° gesteigert, worauf Abdestillieren von Wasser nicht mehr zu bemerken war. Die vollkommene Sättigung mit Ammoniak wurde bei Zimmertemperatur vollzogen. In Eis wurde keine größere Ammoniakmenge aufgenommen.

Zweifellos war auch hier eine gewisse Zersetzung des Dithionats eingetreten, und daher ergab die Analyse keine sehr gut stimmenden Zahlen. Aber auch hier änderte sich der Druck nach Entfernung von Ammoniak durchaus nicht, und dies ist für den vorliegenden Zweck einzig erforderlich. Nach mehrfachem Absaugen von Ammoniak enthielt der Rückstand, der immer noch die ursprüngliche Tension besaß, noch 4.6 Mol. des Gases, so daß der gemessenen Verbindung wohl die Zusammensetzung des Hexammins zugeschrieben werden darf.

Die Tensionsaufnahme ergab eine Kurve, die bei etwa 159° Atmosphärendruck erreichte. Als aber durch Absaugen etwas Ammoniak entfernt wurde, ergab sich eine Kurve, die trotz des geringeren Ammoniakgehaltes höhere Drucke aufwies und Atmosphärendruck bereits 1.5° früher erreichte, als die erste:

Temp.:	100.5	111	121	133.5	141.5	150	157	157.5 ^o
Druck:	88	133	201	332	455	610	740	760 mm.

Derartige Erscheinungen sind früher bereits wiederholt beobachtet und erklärt worden. Nach weiterem Absaugen wurde dann u. a. bei 130° ein Druck von 198 mm, bei 142.5° ein solcher von 460 mm gemessen, Werte, die gut auf die vorige Kurve fallen.

Kobalhypophosphit mit Ammoniak.

Hydratisches Kobalhypophosphit läßt sich ziemlich unzersetzt bei 100° entwässern, ja sogar noch weiter erhitzen, ohne rasche Zersetzung zu erleiden. So entwässertes Salz wurde bei Zimmertemperatur mit Ammoniak behandelt.

1.946 g Sbst. addierten 1.030 g NH_3 .

$\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2, 6\text{NH}_3$. Ber. NH_3 35.0. Gef. NH_3 34.6.

Die gleiche Substanz und von gleichem Reinheitsgrad erhält man, wenn man das wasserhaltige Salz im Ammoniakstrom entwässert, wie bei den vorhergehenden Verbindungen beschrieben.

0.2510 g Sbst.: 50.7 ccm $\frac{1}{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$.

$\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2, 6\text{NH}_3$. Ber. NH_3 35.0. Gef. NH_3 34.3.

Beide Substanzen gaben auch die gleichen Druckkurven. Hier sei nur die der letzten angeführt, die auch nach Absaugen von Ammoniak befriedigend wiederherstellbar war.

Temp.:	20	31	37	42	49	51 ^o
Druck:	122	232	346	460	678	760 mm.

Kobaltformiat mit Ammoniak.

Das wasserhaltige Kobaltformiat kann durch Erhitzen auf 140° fast unzersetzt entwässert werden:

0.2808 g Sbst.: 0.2890 g CoSO_4 .

$\text{Co}(\text{HCO}_2)_2$. Ber. Co 39.60. Gef. Co 39.17.

2.68 g entwässerter Substanz addierten bei Zimmertemperatur vier Moleküle Ammoniak (gef. 1.21 g, ber. 1.22 g). Unter Eiskühlung wurden dann noch zwei Moleküle aufgenommen (gef. im ganzen 1.73 g, ber. 1.83 g). Das Hexammin zeigte folgende Drucke:

Temp.: -15 0 6 11 15 20 21.5°

Druck: 98 225 322 410 509 675 760 mm.

Nach dem Absaugen stellten sich die Punkte der Kurve erneut wieder her.

Das bei Zimmertemperatur dargestellte Tetrammin zeigte zuerst eine etwas schräg liegende Kurve, die nach Entfernung von etwas Ammoniak folgende Gestalt annahm, die auch nach Absaugen von mehr Ammoniak nicht stark verändert wurde.

Temp.: 24 50 64 74 82 90.5 92°

Druck: 27 89 198 288 478 697 760 mm.

Kobaltacetat mit Ammoniak.

Durch Erhitzen auf 140° entwässertes Salz enthielt kleine Mengen von basischem Salz. 1.97 g dieser Substanz addierten bei Zimmertemperatur 1.40 g Ammoniak, während fünf Moleküle 1.43 g entsprechen hätten. In Eis absorbierte die Verbindung dann noch 0.13 g, enthielt also nunmehr 5.36 Moleküle. Da dieses Quantum nicht genau auf die Formel der Verbindung schließen ließ, so wurden nochmals 2.566 g entwässertes Acetat mit Ammoniak behandelt, und zwar sofort unter Eiskühlung. Sie nahmen in 24 Stdn. 1.38 g zu, was 5.6 Mol. Ammoniak entspricht.

Die folgende Tensionsaufnahme zeigt nun, daß es sich hier um eine Lösung handelt, denn die ersten Kurven liegen schräg. Erst nach einigem Absaugen stellte sich eine Kurve von normalem Verlauf ein.

Erste Kurve: Temp.: 0 20 27.5 30 35 39 43°

Druck: 70 285 420 463 549 648 740 mm.

Zweite Kurve: Temp.: 42 46°

Druck: 498 555 mm.

Dritte Kurve: Temp.: 14 27 39 45 50 54 55.5°

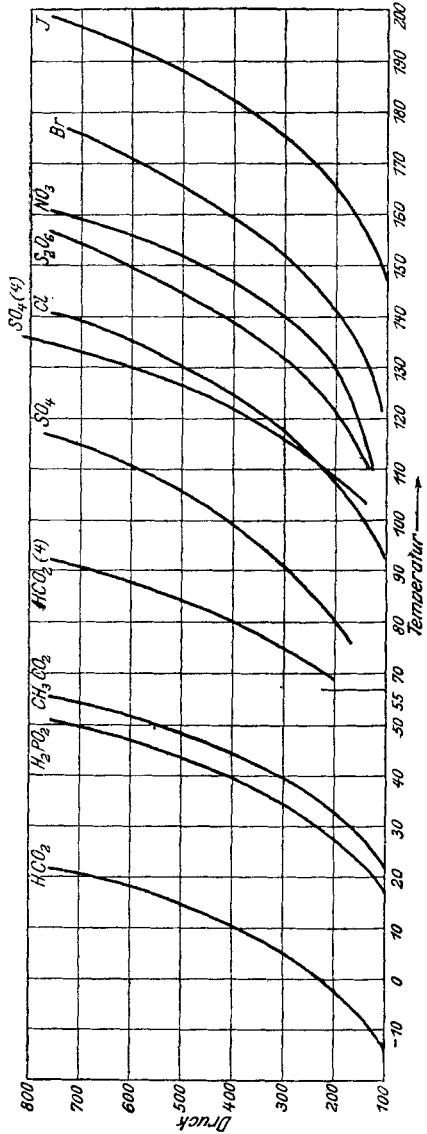
Druck: 67 139 292 421 543 695 760 mm.

Die dritte Kurve dürfte daher die einer reinen Verbindung sein; es ist aber fast anzunehmen, daß sie nicht mehr dem Hexammin, sondern einem niederen Ammin angehört.

Nickelacetat mit Ammoniak.

Bei der Beschreibung des Nickelacetat-Ammoniaks hatte sich eine ähnliche Unsicherheit über die Zusammensetzung ergeben¹⁾, wie bei der Kobaltverbindung. Eine Wiederholung der Versuche bestätigte die damaligen Angaben vollkommen: wieder wurden bei Zimmertemperatur fast genau 5 Mol. Ammoniak aufgenommen. Nunmehr wurde aber, gemäß den jetzigen Erfahrungen, die Anlagerung unter Eiskühlung fortgesetzt und in der Tat auch hier eine Mehranlagerung von Ammoniak erzielt. Die Verhältnisse liegen den bei der Kobaltverbindung beobachteten ganz analog. Die aufgenommene Tensionskurve zeigte hier zwar ziemlich regelmäßigen Verlauf, aber bereits geringes Absaugen von Ammoniak drückte die Drucke merklich herab, und eine stärkere Näherung der Kurven auch nach Absaugen wurde erst in einer Lage erreicht, die der damals veröffentlichten entsprach. Auch hier kommt daher die beschriebene Kurve wohl einem niederen, als dem Hexammin zu, jedenfalls aber derjenigen Verbindung, die der oben beschriebenen Kobaltverbindung entspricht.

Tension von Kobalto-Ammoniak-Verbindungen.

¹⁾ B. 46, 3112 [1913]

5.38 g Nickelacetat addierten bei Zimmertemperatur 2.70 g Ammoniak; ber. für 5 Mol.: 2.58 g. Unter Eiskühlung wurden in 2 Stdn. noch 0.2 g aufgenommen; diese Substanz besaß dann folgenden Druck:

Temp.:	0	9	21.5	26.5	29.5	31	33°
Druck:	120	232	456	575	660	700	736 mm.

Die beigegebene Tafel enthält die Tensionskurven der gemessenen Kobalt-Ammoniak-Verbindungen. Soweit es sich nicht um Hexammine handelt, ist dies durch Beifügen einer Zahl bemerkt.

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.

14. Hugo Krause: Über die Einwirkung von Formaldehyd auf Glykokoll und Glykokoll-Metallsalze.

(Eingegangen am 4. Oktober 1917.)

Theoretisches.

Über das Einwirkungsprodukt von Formaldehyd auf Glykokoll ist bisher nichts Sicheres bekannt geworden. H. Schiff¹⁾ hat in seiner umfangreichen Untersuchung über die »Trennung von Amin- und Säurefunktion in Lösungen von Aminosäuren mittels Formaldehyds« angenommen, daß unter Wasseraustritt ein Methylene-glykokoll entsteht; weder er noch spätere Autoren, wie Sörensen²⁾ und seine Mitarbeiter, haben aber nähere Untersuchungen zur Aufklärung der Reaktion angestellt. Beobachtungen über das Verhalten des Formaldehyds gegenüber Glykokoll-Metallsalzen sind bisher überhaupt nicht veröffentlicht. Verfasser hat nun die Einwirkung von Formaldehyd auf Glykokoll und einige seiner Salze mit der Absicht näher untersucht, den sich abspielenden Vorgang aufzuklären, und ist dabei zu überraschenden Ergebnissen gekommen.

Das aus Glykokoll und technischem Formalin erhaltene, stark saure Reaktionsprodukt hat nicht die Zusammensetzung eines Methylene-glycins, sondern besitzt die Bruttoformel $C_7H_{14}O_5N_2$. Es zeigt allerdings recht wenig charakteristische physikalische Eigenschaften, so daß von vornherein die Annahme, daß ein Gemisch vorlag, nicht abzuweisen war. Der Körper wird jedoch, auf verschiedene Weise dargestellt, immer in der gleichen Zusammensetzung erhalten, und, was noch entscheidender ist, man erhält bei Anwendung von Glykokoll-Metallsalzen statt freiem Glykokoll, sonst aber durch genau die gleiche

¹⁾ A. 319, 59—76 [1901].

²⁾ Siehe z. B. Bio. Z. 7, 45—101 [1908].