

183. Wilh. Becker:

Zur Kenntnis des Dizink-formaldehydsulfoxylats.

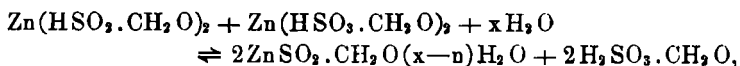
(Eingegangen am 10. März 1910.)

Vor einiger Zeit veröffentlichte M. Bazlen in diesen Berichten¹⁾ eine Arbeit über das Mono- und Dizink-benzaldehyd-sulfoxylat, in der auch (in einer Fußnote) zweier Dizinkformaldehydsulfoxylate, jedoch ohne zahlenmäßige analytische Angaben, Erwähnung getan wird.

Die beiden Körper der Formel $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{CH}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Zn}_2\text{S}_2\text{O}_7 \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ sollen nach den D. R.-P. 172217 und 187494 so erhalten werden, daß durch Versetzen einer Zinkhydrosulfit-Formaldehyd-Lösung mit Zinkoxydhydrat das unlösliche basische Dizinksulfoxylat-formaldehyd in wasserhaltiger oder wasserfreier Form gebildet, je nachdem die Operationen in der Kälte oder Wärme vorgenommen werden. In dieser Weise sind aber beide Körper nur mühsam analysenrein zu erhalten. Bedeutend leichter gelingt dies jedoch, wenn man folgenden Weg wählt, der den oben angeführten D. R.-P. im Prinzip zwar gleicht, allein in der Ausführung sich einfacher gestaltet.

Eine reine Zinkhydrosulfit-Formaldehyd-Lösung, die ja bekanntlich analog der Natriumverbindung²⁾ aus gleichen Teilen Zinksulfoxylat-Formaldehyd und Zinkbisulfit-Formaldehyd besteht, gibt auch ohne Zusatz von Zinkoxydhydrat sowohl in der Kälte als auch beim Erwärmen ein wasserunlösliches basisches Dizinksalz der Formaldehydsulfoxylsäure in reiner, krystallinischer Form.

Der dabei verlaufende Vorgang scheint sich durch folgende Gleichung ausdrücken zu lassen:



wobei zu bemerken ist, daß zur Erreichung des Gleichgewichtes der Vorgang sich nur wenig von links nach rechts verschiebt, daher sind die Ausbeuten gering.

Es wurden 80 g Zinkstaub (90-proz.) mit 400 g Wasser angeteigt, unter Kühlung Schwefligsäure bis zur Sättigung eingeleitet und die berechnete Menge wäßrige Formaldehydlösung zugesetzt. Dann wurde vom Zinkschlamm durch Filtrieren getrennt und bei einer Außentemperatur von 6—8° zwei Tage stehen gelassen. Die ausgeschiedenen weißen Krystalle, die einem ergiebigen Waschprozeß (Wasser,

¹⁾ Diese Berichte 42, 4635 [1909].

²⁾ Siehe Bernthsen, zur Formel der hydroschwefligen Säure, diese Berichte 38, 1052 [1905].

Alkohol, Äther) unterworfen und zuletzt im Vakuumexsiccator getrocknet wurden, gaben sowohl nach den gefundenen Zink- und Schwefelgehaltes als auch nach ihrer Reduktionsfähigkeit einer gestellten Indigolösung gegenüber auf die auch schon von Bazlen aufgestellte Formel $[\text{ZnSO}_3 \cdot \text{CH}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}] + 2\text{H}_2\text{O}$ stimmende Werte.

• Ber. S 15.02, Zn 30.63.

Gef. » 15.01, » 30.18.

Wurde dagegen die filtrierte Zinkhydrosulfid-Formaldehyd-Lösung 1 Stunde am Wasserbad erwärmt, so fiel ein wasserärmeres Präparat, $\text{ZnSO}_3 \cdot \text{CH}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$, in unter dem Mikroskop deutlich erkennbaren Rhomboedern aus.

Ber. S 18.06, Zn 36.83.

Gef. » 17.97, » 36.74.

Aus diesen Salzen läßt sich das von Bazlen erhaltene Anhydrid, $\text{Zn}_2\text{S}_2\text{O}_7 \cdot \text{C}_2\text{H}_4$, auch durch langsames Entwässern im Vakuum nicht erhalten. Bei Zimmertemperatur und an der Luft sind beide auf obigem Wege dargestellte Körper überaus haltbar, Zersetzung tritt jedoch schon nach längerem Erhitzen auf 50° unter teilweiser Sauerstoffaufnahme ein.

Prag, im Februar 1910.

134. Theodor Curtius und Ernst Welde: Über 4-Dibrom-5-triazolon-1-acetamid.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 14. März 1910.)

Im Anschluß an unsere früheren Versuche¹⁾ haben wir festgestellt, daß der bei der Einwirkung von Bromwasser auf das Ammoniumsalz des 5-Oxytriazol-1-acetamids (5-Triazolon-1-acetamids) entstehende Körper identisch ist mit der aus Brom und 4-Nitroso-5-oxytriazol-1-acetamid-Ammonium gewonnenen Substanz und als 4-Dibrom-5-triazolon-1-acetamid zu betrachten ist.

Die auf beiden Wegen erhaltenen Bromverbindungen ergaben bei der Analyse die gleiche empirische Zusammensetzung $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_4\text{Br}_2$, eine Formel, die mindestens verdoppelt werden muß, da es sich nur um ein Derivat des Triazolonacetamids handeln kann. Der so entstehende Körper, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_4\text{Br}_2$, entspricht einem 5-Oxytriazol-1-acet-

¹⁾ Diese Berichte 40, 1197 [1907]. Vergl. auch Curtius und Thompson, diese Berichte 39, 1387 [1906].