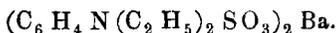
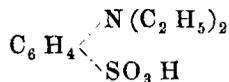


körniges Pulver. Analysirt wurden das Bariumsalz und die Säure selbst. Im trockenen Zustande hat das Bariumsalz die Formel:



Dieser Formel entsprechen 23.1 pCt. Barium, die Analyse ergab 23.05 pCt. Barium. Es krystallisirt mit 2 Mol. Wasser, welche bei 125° entweichen. Gefunden wurde ein Verlust von 6.09 pCt; bei der Annahme von 2 Mol. hätten 5.72 pCt. verloren werden müssen.

Die Säure



enthält

	Theorie.	Versuch.
Kohlenstoff	52.4	52.02
Wasserstoff	6.55	6.85.

Die Säure erträgt eine Temperatur von 250°, über diese hinaus verkohlt sie.

Die beiden Sulfosäuren dieser Reihe geben mit Alkalien, alkalischen Erden und mit Bleioxyd krystallinische Verbindungen, die jedoch nicht gut charakterisirt sind. Die Silbersalze lassen sich auch hier nicht erhalten.

Versuche, Disulfosäuren der äthylirten Aniline darzustellen, wurden Angesichts der Schwierigkeit, auf welche man schon bei der Bildung von Sulfosäuren gestossen war, nicht angestellt.

### 359. A. Steiner: Ueber die Einwirkung des Anilins auf knallsaure Salze.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCXIV; vorgetragen vom Verfasser.)

Schon bei Gelegenheit meiner Untersuchung über die Zersetzungsproducte der Isocyanursäure<sup>1)</sup>, hatte ich die Beobachtung gemacht, dass, wenn man statt des Ammoniaks, ein Substitutionsproduct desselben — ich bediente mich des Anilins — auf Knallquecksilber bei gewöhnlicher Temperatur einwirken lässt, die Reaction eine äusserst heftige wird, daher auch in anderem Sinne verlaufen muss, als dies bei dem Ammoniak der Fall ist. Es ist bekannt, dass Knallquecksilber in wässerigen Ammoniak sich mit Leichtigkeit löst; die Lösung setzt nach kurzer Zeit lebhaft glänzende Kryställchen, eine Verbindung des Knallquecksilbers mit Ammoniak ab, die beim Stoss, sowie beim Erhitzen mit äusserster Heftigkeit detoniren. Uebergiesst man lufttrockenes Knallquecksilber mit Anilin, so ist Anfangs keine Einwir-

<sup>1)</sup> Diese Berichte V, 381.

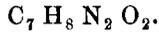
kung wahrzunehmen; es findet weder Lösung noch Erwärmung statt. Nach einiger Zeit jedoch färbt sich die Flüssigkeit aschgrau, dieselbe geräth alsdann in's Kochen, und die Reaction wird schliesslich so heftig, dass der grösste Theil der Flüssigkeit aus dem Gefässe geschleudert wird, während im Rückstand metallisches Quecksilber und Kohle zu finden sind. Bei Anwendung grösserer Mengen Knallquecksilbers kann sogar Entzündung der Masse stattfinden.

Es war demnach klar, dass das Anilin tief in das Molecul des Knallquecksilbers eingreift, das Quecksilber metallisch abscheidet und den organischen Rest für eigene Zwecke verwendet. Die Wirkung des Anilins auf das Knallquecksilber lässt sich mit Leichtigkeit mässigen, und verläuft alsdann ruhig, und ohne Verlust, wenn man das Knallquecksilber in feuchtem Zustande anwendet und das Anilin mit seinem gleichen Volum Alkohol verdünnt. Man wendet auf 100 Gr. feuchtes, jedoch abgepresstes Knallquecksilber 100 Gr. Anilin an (1 Mol. Knallquecksilber, 3 Mol. Anilin), das mit dem gleichen Volum Alkohol verdünnt ist. Die Flüssigkeit färbt sich sogleich tief grau, was von sich ausscheidendem Quecksilber herrührt: man lässt sie unter öfterem Umschütteln stehen, wobei fortwährend Quecksilberausscheidung, aber vollkommen ruhig von statten geht. Erst nach etwa einer halben Stunde tritt Erwärmung der Masse ein; man stellt alsdann das Gefäss in kaltes Wasser und schüttelt öfters, die Quecksilberabscheidung nimmt nun einen rascheren Verlauf, und ist vollendet, sobald die Masse kalt geworden. Der Augenblick, in welchem die Erwärmung der Masse eintritt, muss genau wahrgenommen und letztere rechtzeitig gekühlt werden, da trotz der Verdünnung mit Alkohol die Reaction noch so heftig werden kann, dass ein Theil der Flüssigkeit aus dem Gefässe geschleudert wird.

Das Reactionsproduct ist fein zertheiltes metallisches Quecksilber und eine dem amorphen Phosphor sehr ähnliche Masse. Dieselbe wird nun mit salzsäure-versetztem Wasser des Oeffteren in der Wärme ausgezogen und filtrirt. Das Filtrat wird mit Ammoniak behandelt, um gelöstes Quecksilber abzuscheiden, abermals mit Salzsäure angesäuert und zur Krystallisation abgedampft. Schon aus mässig concentrirter Lösung scheidet sich ein in schönen Nadeln krystallisirender Körper aus, der, mit etwas Kohle entfärbt und umkrystallisirt, leicht rein erhalten werden kann.

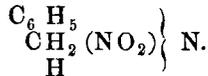
Der Körper ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem leicht löslich; er löst sich leicht in Alkohol und ziemlich leicht in Aether. Er ist neutral, verbindet sich weder mit Säuren, noch üben Alkalien eine Wirkung auf ihn aus. Auf Platinblech erbitzt schmilzt er, und verbrennt mit helleuchtender Flamme. Sein Schmelzpunkt ist bei 149<sup>o</sup> gefunden worden. Im Wasser suspendirt und mit Chlorkalk versetzt, findet Erwärmung statt, es zeigt sich lebhaft Anilinreaction,

und nach einiger Zeit der heftige Geruch nach Chlorpikrin. Die Analyse des Körpers führte zu der Formel:



	Theorie.		Versuch.			
			I.	II.	III.	IV.
C <sub>7</sub>	84	55.3	55.4	55.1	—	—
H <sub>8</sub>	8	5.3	6.1	6.1	—	—
N <sub>2</sub>	28	18.4	—	—	19.3	20.1
O <sub>2</sub>	32	21.0	—	—	—	—
	152	100.0.				

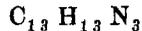
Der Körper lässt sich als ein Anilin auffassen, in dem der eine Ammoniakwasserstoff durch die Gruppe (CH<sub>2</sub> NO<sub>2</sub>) = Nitromethyl ersetzt ist; es wird ihm daher folgende Formel zukommen:



Durch die Nitrogruppe sind die basischen Eigenschaften des Körpers, wie beim Nitranilin aufgehoben.

Aus den salzsauren Mutterlaugen dieses Körpers, sowie aus dem mit Ammoniak gefällten Quecksilberniederschlage lässt sich durch Auflösen des Letzteren in Salzsäure, Behandeln mit Schwefelwasserstoff in reichlichen Mengen noch ein basischer Körper gewinnen, der in schönen Blättchen krystallisirt, ein schwerlösliches salpetersaures Salz, ein leichtlösliches salzsaures, sowie auch ein Platindoppelsalz giebt. Der Schmelzpunkt der aus verdünntem Alkohol umkrystallisirten Base liegt bei 146°. Die Analyse der Base selbst, sowie die des Platindoppelsalzes charakterisiren den Körper als Diphenylguanidin.

Die Formel



verlangt folgende Werthe:

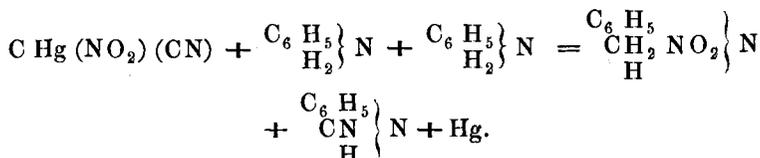
	Theorie.		Versuch.
C <sub>13</sub>	156	73.9	73.7
H <sub>13</sub>	13	6.1	6.5
N <sub>3</sub>	42	20.0	—
	211	100.0.	

In dem Platindoppelsalze wurden 22.9 und 23.4 pCt. Platin gefunden; die Theorie verlangt 23.6 pCt.

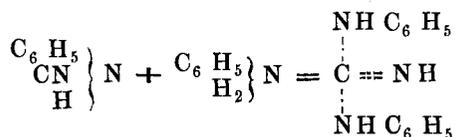
Die Base ist, wie Analyse und Schmelzpunkt andeuten, ein diphenylirtes Guanidin. Ich hatte Gelegenheit, den Körper mit einem Präparate aus der Sammlung des Hrn. Prof. Hofmann zu vergleichen und fand in jeder Beziehung eine vollständige Uebereinstimmung. Die Producte der Einwirkung des Anilins auf Knallquecksilber sind dem-

nach nitromethylirtes Anilin, Diphenylguanidin, und metallisches Quecksilber. Nimmt man nun nach den Untersuchungen Kekulé's an<sup>1)</sup>, dass die Knallsäure ein nitrirtes Acetonitril, oder was dasselbe ist, ein Sumpfgas ist, in dem zwei Wasserstoffatome durch die Gruppen (NO<sub>2</sub>) und (CN) ersetzt sind, so lässt sich die Einwirkung des Anilins auf das Knallquecksilber auf das Einfachste erklären.

Die Reaction verläuft dann vermuthlich in zwei Phasen:



und



Die aus den gleichzeitig mit Kekulé angestellten Untersuchungen Schischkoffs<sup>2)</sup> von ihm zuletzt abgeleitete Formel, wonach die Knallsäure dinitrirtes Aethylen ist, dem noch mit schwachen Affinitäten zwei Molecule Blausäure anhaften, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, (CNH)<sub>2</sub>, kann hier nicht in Betracht kommen, da, wie leicht einzusehen, die Reactionproducte von ganz anderer Zusammensetzung sein müssten, als wie sie die Reaction thatsächlich ergeben hat.

Es liegt natürlich nahe, die Einwirkung verschiedener substituirtter Ammoniake auf das Knallquecksilber zu versuchen, möglicherweise wird sich eine grosse Anzahl von Verbindungen aus der Knallsäure darstellen lassen. Auch das Studium des nitromethylirten Anilins verspricht interessante Resultate.

Ich bemerke noch, dass ich auch die Isocyanursäure einer ähnlichen Behandlung zu unterwerfen gedenke. Vor der Hand begnüge ich mich, der Gesellschaft die vorstehenden vorläufigen Resultate meiner Untersuchung mitzutheilen.

1) Annal. Chem. u. Pharm. CV, 279.

2) Annal. Chem. u. Pharm., Suppl. I, 105.