

Erkalten Salicylsäure und die davon abfiltrirte Lösung giebt, nachdem man sie mit Alkali im Ueberschuss versetzt hat, mit Fehling'scher Lösung eine deutliche Zuckerreaction.

Schon diese Versuche zeigen, dass die Oxydation bei dem Salicin genau in derselben Weise wie bei dem Coniferin verläuft, d. h. dass auch Salicin durch Kaliumpermanganat zunächst in eine Glucosidsäure umgewandelt wird. Allein die entstehende Zuckersalicylsäure ist nach den bis jetzt gemachten Erfahrungen so leicht löslich in Wasser und so leicht zersetzbar durch freie Säuren, dass es uns bislang nicht gelungen ist, sie in reinem Zustande zu gewinnen.

Wir beabsichtigen die Oxydationsversuche auch mit anderer Glucosiden fortzusetzen, um so zu einer definitiven Entscheidung der zuletzt aufgeworfenen Frage zu gelangen.

Bei den mit Salicin angestellten Versuchen sind wir von Hrn. U. Matsumoto aus Yeddo freundlich unterstützt worden und unterlassen wir nicht, demselben auch an dieser Stelle für die uns geleistete Hülfe unseren verbindlichen Dank zu sagen.

#### 143. A. Steiner: Weiteres über die Wirkung des Ammoniaks und substituirtter Ammoniakke auf Knallquecksilber.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCXLVI; vorgetragen vom Verf.)

Vor einiger Zeit habe ich der Gesellschaft eine vorläufige Mittheilung über die Einwirkung des Anilins auf Knallsäuresalze gemacht<sup>1)</sup>; heute will ich auf diese Reaction theils berichtigend, theils erweiternd zurückkommen. Wie a. a. O. erwähnt wurde, entstehen bei der Einwirkung des Anilins auf Knallquecksilber zwei Körper, von denen der eine in seinen Eigenschaften neutral ist und den Schmelzpunkt 149° besitzt, der andere dagegen eine Base darstellt und bei 146° schmilzt. Der letztere bei 146° schmelzende Körper ist ein diphenylirtes Guanidin; er existirt jedoch nicht frei im Reactionsprodukte, sondern ist darin, wie ein genaueres Studium der Reaction mich belehrte, in Form einer Quecksilberverbindung vorhanden.

Bei neuen Versuchen über diesen Gegenstand fand ich es zweckmässig, die stark roth gefärbte, halfeste Reactionsmasse anstatt wie früher mit verdünnter Salzsäure auszukochen, mit Alkohol auszuziehen, wodurch die beiden Körper vollständig getrennt werden. Die Anwendung von Salzsäure, welche das Quecksilberdiphenylguanidin zu Diphenylguanidin und Quecksilberchlorid umsetzt, liess mich bei meinen früheren Versuchen die Bildung einer Quecksilberverbindung übersehen.

Der durch Alkohol vom Quecksilberdiphenylguanidin getrennte,

<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, 1244.

neutrale Körper krystallisirt aus heissem Wasser in grossen Blättern, aus concentrirten Lösungen in langen Nadeln, und besitzt in vollkommen reinem Zustande den Schmelzpunkt  $147^{\circ}$ . Sein Verhalten zu concentrirter Schwefelsäure, die ihn beim Erhitzen in Kohlensäure, Ammoniak und Anilin zerlegt, charakterisirten ihn als Phenylharnstoff, eine Auffassung, welche durch die Analyse bestätigt wird:

		Theorie.		Versuch.		
				I.	II.	III.
C <sub>7</sub>	84	61.7		61.57	61.58	61.59
H <sub>3</sub>	8	5.9		6.2	6.2	6.3
O	16	11.8		—	—	—
N <sub>2</sub>	28	20.6		21.2	20.6	20.4
		<u>136.</u>				

Beim Kochen seiner concentrirten wässerigen Lösung geht der Monophenylharnstoff theilweise unter Kohlensäure- und Ammoniak-Abspaltung in diphenylirten Harnstoff über; diese Umbildung erfolgt vollständig, wenn die Substanz auf  $150^{\circ}$  erhitzt wird. Der in Wasser völlig unlösliche Körper zeigte den Schmelzpunkt  $235^{\circ}$ ; er wurde überdies durch die Analyse identificirt.

		Theorie.		Versuch.
C <sub>13</sub>	156	73.6		73.33
H <sub>12</sub>	12	5.65		5.86
N <sub>2</sub>	28	13.2		—
O	16	7.55		—
		<u>212</u>	<u>100.00.</u>	

Das Quecksilbersubstitutionsprodukt des Diphenylguanidins ist ein graues Pulver, das mit metallischem Quecksilber verunreinigt ist. Es lässt sich nur schwierig reinigen, da in kochendem Wasser nur Spuren davon löslich sind. In reinem Zustande ist es gelblich weiss. Durch heisse Salzsäure wird es in Quecksilberchlorid und salzsaures Diphenylguanidin zersetzt. Schwefelwasserstoff liefert die Base und Quecksilbersulfid.

Hieraus ergibt sich, dass Monophenylharnstoff und Diphenylguanidin die wesentlichen Produkte der Einwirkung von Anilin auf Knallquecksilber sind.

Dies Resultat wurde bestätigt durch das Studium der Reactionproducte, die Paratoluidin und Naphtylamin, so wie endlich wässriges Ammoniak aus dem Knallsilber entstehen lassen. Die ausführliche Beschreibung dieser Versuche, so wie Betrachtungen, die sich an die gewonnenen Erfahrungen anschliessen, sollen an einem anderen Orte niedergelegt werden.

Hier will ich nur noch bemerken, dass das Produkt der Einwirkung von Paratoluidin auf Knallquecksilber analog der Reaction mit Anilin, aus Paratolylharnstoff vom Schmelzpunkt  $180^{\circ}$  und Ditolyl-

guanidin besteht, dessen Schmelzpunkt bei 168° liegt. Letzteres findet sich gleichfalls als Quecksilbersubstitutionsprodukt vor, aus dem mittelst Salzsäure oder Schwefelwasserstoff die Base gewonnen wird. Beide Verbindungen wurden ebenfalls durch die Analyse identificirt.

Monotoluylharnstoff:

	Theorie	Versuch.	
	für $C_8 H_{10} N_2 O$ .	I.	II.
C	64.0	63.9	64.2
H	6.6	6.8	7.08.

Für Ditoluylguanidin und sein Platinsalz sind gefunden worden

Ditoluylguanidin:

	Theorie	Versuch.
	für $C_{15} H_{17} N_3$ .	
C	75.3	75.06
H	7.1	7.4.

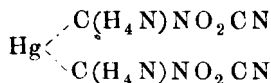
Das Platinsalz von der Formel  $(C_{15} H_{17} N_3, HCl)_2 Pt Cl_4$  verlangt 22.17 pCt. Platin, gefunden wurde 22.15 pCt. Platin.

Naphtylamin wirkt ganz analog wie die beiden vorher angeführten Amine und giebt entsprechende Produkte.

Die Wirkung des Toluidins und Naphtylamins auf Knallquecksilber ist indessen bei weitem nicht so heftig, als die des Anilins. Die Reaction muss durch Erwärmen im Wasserbade eingeleitet werden, und verläuft dann vollkommen ruhig.

Wirkung des Ammoniaks auf Knallquecksilber. Angesichts der Bildung aromatischer Harnstoffe und Guanidin-Abkömmlinge aus Monaminen liess sich mit Sicherheit erwarten, dass aus Ammoniak Harnstoff und Guanidin *par excellence* entstehen würden. In der That konnten denn auch diese Körper im Reactionsprodukte nicht nur unzweideutig nachgewiesen, sondern aus demselben auch in grösseren Mengen erhalten werden.

Indessen zeigte sich doch auch ein sehr wesentlicher Unterschied zwischen der Wirkung der aromatischen primären Amine und der des Ammoniaks auf das Knallquecksilber; denn während im ersteren Falle ausser substituirten Harnstoffen und Guanidinen nur noch Zersetzungsprodukte des Anilins beobachtet wurden, werden im letzteren Falle neben Harnstoff und Guanidin noch zwei Nitrokörper von hohen Molekulargewichten gebildet, von denen der eine besonders anziehende Eigenschaften besitzt. Knallquecksilber liefert mit Ammoniak einen Körper, den man sich aus zwei Knallsäuremoleculen entstanden denken kann, welcher an der Stelle von einem Quecksilberatom zwei Ammoniumgruppen enthält.



Dieser Körper erleidet im überschüssigen Ammoniak schon bei gewöhnlicher Temperatur nach einiger Zeit Zersetzung, indem sich Quecksilberoxyd ausscheidet. Momentan findet die Umbildung bei 60—70° statt. In der Lösung ist nun Harnstoff, Guanidin und zwei Nitrokörper, der eine als Quecksilbersalz, vorhanden; der Boden des Gefässes ist mit metallischem Quecksilber und Quecksilberoxyd bedeckt.

Durch Verjagen des überschüssigen Ammoniaks auf dem Wasserbade wird durch Zusatz von viel Wasser zu der Lösung zunächst das Quecksilbersalz des einen Nitrokörpers abgeschieden, wonach denn aus der abermals concentrirten, mit Salzsäure schwach angesäuerten Lösung der zweite Nitrokörper krystallisirt. Die Mutterlauge enthält den Harnstoff und das Guanidin; der erstere krystallisirt aus der noch weiter eingengten Mutterlauge des Nitrokörpers, der letztere wird schliesslich als Goldverbindung gefällt.

Der Harnstoff wurde durch seine charakteristischen Reactionen mittelst Salpetersäure und Oxalsäure und überdies auch noch durch eine Verbrennung identificirt.

Das Guanidin war durch sein Goldsalz, das prachtvolle goldgelbe, lange Nadeln bildet, ausser Zweifel gesetzt. Zwei Goldbestimmungen gaben 49.2 und 48.98 pCt. Gold; die Theorie verlangt 49.3 pCt.

Die beiden Nitrokörper — der durch Schwefelwasserstoff aus dem Quecksilbersalz abgeschiedene und der durch Salzsäure aus der Lösung gefällte — unterscheiden sich in ihrem Aeusseren, insofern der erstere amorph ist, der letztere aber in kleinen Nadeln krystallisirt; indessen haben beide genau dieselbe Zusammensetzung, nämlich  $C_7 H_{13} N_{11} O_3$ . Beide sind Nitroverbindungen, wie sich durch ihre Ueberführung in Chlorpikrin erkennen lässt. Ihre Zusammensetzung ergibt sich aus nachstehenden Zahlen:

Nitrokörper aus dem Quecksilbersalz:

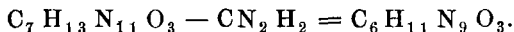
	Theorie.		Versuch.	
			I.	II.
$C_7$	84	28.1	28.2	—
$H_{13}$	13	4.3	4.5	—
$N_{11}$	154	51.6	51.9	51.6
$O_3$	48	16.0	—	—
	<u>299</u>	<u>100.0.</u>		

Nitrokörper in Nadelchen krystallisirt:

	Theorie.		Versuch.
$C_7$	84	28.1	28.07
$H_{13}$	13	4.3	4.58
$N_{11}$	154	51.6	51.6
$O_3$	48	16.0	—
	<u>299</u>	<u>100.0.</u>	

In naher Beziehung zu diesen beiden Nitrokörpern steht ein dritter, welcher sich bildet, wenn Knallquecksilber mit Ammoniak unter Anwendung von Druck bei 70° zerlegt wird. Bei dem Versuch wurde das Knallquecksilber entweder in Röhren oder in einem Autoclaven mit Ammoniak eingeschlossen und etwa 3 Stunden im Wasserbade digerirt. Die Operation ist eine durchaus ungefährliche.

Der unter Druck entstehende Nitrokörper hat die Zusammensetzung  $C_6 H_{11} N_9 O_3$ , unterscheidet sich also von den beiden anderen nur dadurch, dass er die Elemente von einem Molecül Cyanamid weniger enthält.



Neben diesem Körper entstehen gleichfalls Harnstoff und Guanidin und eine der beiden schon oben angeführten Nitroverbindungen, diejenige nämlich, welche sich als Quecksilbersalz ausscheidet.

Die Analyse des unter Druck gebildeten Nitrokörpers führt zu folgenden Zahlen:

	Theorie.		Versuch.	
			I.	II.
C <sub>6</sub>	72	28.02	25.2	28.3
H <sub>11</sub>	11	4.3	4.6	4.7
N <sub>9</sub>	126	49.03	49.01	49.8
O <sub>3</sub>	48	18.6	—	—
	<u>257</u>	<u>100.0.</u>		

Die Formel  $C_6 H_{11} N_9 O_3$  drückt zugleich das Moleculargewicht des Körpers aus, wie aus der Analyse des Silbersalzes hervorgeht:

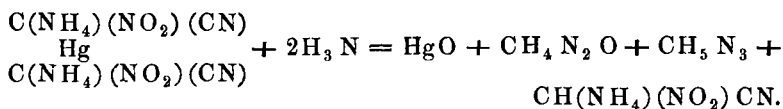
	Theorie.		Versuch.		
			I.	II.	III.
C <sub>6</sub>	72	15.3	15.4	—	—
H <sub>9</sub>	9	1.8	1.7	—	—
N <sub>9</sub>	126	26.3	—	—	—
O <sub>3</sub>	48	10.2	—	—	—
Ag <sub>2</sub>	216	45.8	—	45.7	45.57
	<u>471</u>	<u>100.0.</u>			

Der Körper, welcher in schönen, langen, weissen Nadeln anschießt, ist in kaltem Wasser schwer, in warmem leicht löslich, unlöslich in Alkohol. Seine Lösung ist neutral, gleichwohl bildet derselbe mit den meisten Metallen schön krystallisirte Salze. Versuche seine Zersetzungsproducte zu erforschen führten bisher zu keinem Resultat. Verdünnte Salzsäure zersetzt ihn bei 150° vollständig in Kohlensäure und Ammoniak; ebenso Wasser unter Zurücklassung eines geringen Rückstandes. Rauchende Salzsäure scheint ihn nicht zu verändern.

Die nahe Beziehung dieses Körpers zu den beiden andern ist nicht zu verkennen, und es ist wahrscheinlich, dass er sich aus dem

krystallisirten Körper  $C_7 H_{13} N_{11} O_3$  durch Abspaltung von Cyanamid, das unter Aufnahme von Ammoniak in Guanidin übergeht, bildet. Darüber, so wie über die Natur dieser Körper müssen weitere Versuche Aufschluss geben.

Bemerkenswerth ist es, dass in den Versuchen mit aromatischen Monominen, Verbindungen, welche den beschriebenen Nitrokörpern analog waren, bis jetzt nicht erhalten werden konnten, obwohl ich kaum zweifle, dass sie sich ebenfalls bilden; jedenfalls scheint ein quantitativer Versuch darauf hinzuweisen. Es lieferten nämlich 10 g. Knallquecksilber und 13 g. mit Alkohol verdünntes Anilin 2.2 g. Phenylharnstoff, während der Theorie nach, wenn aus ein Mol. Knallquecksilber ein Mol. Phenylharnstoff entstände, 4.79, also gerade die doppelte Menge hätte erhalten werden müssen. Dies erklärt sich, wenn man die Umbildung des oben angeführten Ammoniumquecksilberfulminats in Betracht nimmt.



Aus der zweiten Hälfte des Doppelmoleküls kann kein Harnstoff gebildet werden, weil das Mittel, die zweite Nitrogruppe zu reduciren, fehlt. Diese zweite Hälfte des verdoppelten Knallsäuremoleküls giebt nun zur Bildung der beobachteten Nitroprodukte Anlass. Bei der phenylirten Knallsilberverbindung verläuft die Zerlegung offenbar in ähnlicher Weise; der Antheil jedoch, welcher in dem vorhergehenden Falle die Nitroverbindungen liefert, wird jetzt in andere Umbildungen verwickelt und findet sich in der Form, theils von Oxydationsprodukten, theils von Cyanverbindung des Anilins wieder. Es ist wahrscheinlich eins dieser secundären Zersetzungsprodukte gewesen, welches ich bei meinen früheren Versuchen über die Einwirkung des Anilins auf das Knallquecksilber in Händen gehabt habe; die endgültige Entscheidung dieser Frage muss indessen weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

#### 144. H. Weppen: Zur Bildung des Kermes.

(Eingegangen am 12. April.)

Im zweiten Hefte des vorigen Jahrganges dieser Berichte finde ich (S. 119) eine Correspondenznotiz aus Paris, nach welcher von Terreil eine Reihe von Versuchen über die Bildung des Kermes angestellt worden ist. Die Resultate dieser Versuche waren mir höchst auffallend, da sie mit älteren Angaben, sowie mit eigenen Erfahrungen, die ich in der pharmaceutischen Praxis zu sammeln Gelegenheit hatte, in directem Widerspruche stehen.