

Das Salz ist also glycolsaurer Kalk. Aus der Mutterlauge schieden sich bei freiwilliger Verdunstung derselben kleine, dicktafelförmige, stark glänzende Krystalle von ameisensaurem Kalk aus.

0.2555 g lufttrockenes Salz hinterliessen beim Glühen 0.1096 g CaO.

	Ber. für $(\text{HCO}_2)_2\text{Ca}$	Gefunden
CaO	43.07	42.89 pCt.

Die Ausbeute an lufttrockenem, glycolsaurem Kalk betrug 4.6 g. Demnach ist in der That das oben beschriebene Verfahren zur Darstellung von Glycolsäure weit geeigneter als das früher angegebene. Verschiedene Versuche, welche unter abgeänderten Bedingungen durchgeführt wurden, zeigten, dass bei Einhaltung der oben angegebenen Vorschrift die beste Ausbeute erzielt wird.

Behufs Regeneration des verwendeten Silberoxyds darf man nur das ausgeschiedene metallische Silber durch Auswaschen mit Salzsäure und Wasser von dem in demselben enthaltenen, kohlen-sauren bezw. oxalsauren Kalk befreien, um dann durch Auflösen des Metalls in Salpetersäure und Fällen der Lösung mit Barythydrat oder Kalilauge Silberoxyd zu einer neuen Oxydation zu gewinnen.

München, im September 1883.

#### 438. Francis B. Japp und N. H. J. Miller: Ueber Hydrocyanide der Diketone und deren Verseifung.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 17. Septbr.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Pinner.)

Eine im 11. Heft der diesjährigen Berichte S. 2232 erschienene Notiz des Hrn. B. S. Burton, worin der Verfasser seine Versuche über Verseifung des Zinin'schen Benzilhydrocyanids beschreibt, veranlasst uns folgende, auf diesem Gebiete erhaltene Resultate mitzutheilen. Diese Resultate weichen von denen des Hrn. Burton ab, indem wir auch unter anderen Bedingungen arbeiteten.

##### Benzilhydrocyanid.

Diese von Zinin zuerst erhaltene Verbindung stellten wir zu unserem Zweck nicht rein dar, statt dessen lösten wir das Benzil in soviel 96-procentigen Alkohol, dass sich das Hydrocyanid bei dessen Bildung nicht ausscheiden konnte, setzten einen bedeutenden Ueberschuss von wasserfreier Blausäure zu und sättigten die kalt gehaltene Lösung mit gasförmiger Salzsäure. Das Ganze wurde einige Wochen stehen gelassen, darauf in Wasser gegossen und zur Verflüchtigung des überschüssigen Alkohols, welcher die Substanzen zum Theil in

Lösung hielt, in einer flachen Schale längere Zeit der Luft ausgesetzt. Aus der ausgeschiedenen, halbfesten Substanz gelang es einen, aus Benzol in feinen hellgelben Nadeln krystallisirenden, bei 196° schmelzenden, indifferenten Körper zu isoliren. Derselbe ist stickstoffhaltig. Die Analyse führte zu der Formel  $C_{16}H_{12}N_2O$ .

	Ber. für $C_{16}H_{12}N_2O$	Gefunden
C	77.42	77.41 pCt.
H	4.84	5.39 »
N	11.29	10.78 »

In der wässrigen Lösung war eine Säure enthalten, welche sich mit Aether ausschütteln liess und wovon eine kleinere Quantität auch aus der obigen halbfesten Substanz durch Sodalösung ausgezogen werden konnte. Diese Säure krystallisirt aus der heissen wässrigen Lösung in Prismen, schmilzt bei 185° und ist ebenfalls stickstoffhaltig. Sie ist noch nicht weiter untersucht.

#### Phenanthrenchinonhydrocyanid.

Diese Verbindung war noch nicht dargestellt worden. Nach der Zinin'schen Methode zur Darstellung der entsprechenden Benzilverbindung kommt man, wegen der Leichtlöslichkeit der neuen Verbindung in Alkohol, hier nicht zum Ziel. Am besten gelingt die Darstellung nach folgender Methode:

Fein gepulvertes Phenanthrenchinon wird mit einem grossen Ueberschuss von 30-procentiger, wässriger Blausäure übergossen und das Gemisch von Zeit zu Zeit geschüttelt. Das Chinon nimmt allmählich eine zinnberrothe Farbe an; dabei merkt man, dass es zum Theil in Lösung geht. Bald erfolgt aber die Ausscheidung haarfeiner, weisser Nadeln. Sobald dieser Punkt eintritt, muss man zur Entfernung des unangegriffenen Phenanthrenchinons die Flüssigkeit schnell durch ein Faltenfilter giessen, wobei sich die neue Verbindung in Gestalt grosser Büschel der obigen haarfeinen Nadeln bald im Filtrat ausscheidet. Die noch feuchte Verbindung zersetzt sich an der Luft sehr leicht. Selbst beim Trocknen über Schwefelsäure färbt sich die Substanz durch Rückbildung von Phenanthrenchinon oberflächlich bräunlichroth; sie muss deshalb nach dem Trocknen mit Chloroform gewaschen werden, wodurch das Phenanthrenchinon entfernt wird, und nochmals über Schwefelsäure getrocknet. In diesem Zustande wurde die Verbindung, welche jetzt fast rein weiss war, analysirt. Die Analyse ergab Zahlen, welche mit der erwarteten Formel  $C_{14}H_8O_2(HCN)_2$  übereinstimmen:

	Berechnet für $C_{16}H_{10}N_2O_2$	Gefunden			
		I.	II.	III.	
C	73.28	72.96	73.09	—	pCt.
H	3.82	4.35	4.40	—	»
N	10.69	—	—	10.84	»

Der Schmelzpunkt lässt sich nicht bestimmen, da beim Erhitzen Blausäure entweicht und Phenanthrenchinon zurückbleibt. Im Exsiccator lässt sich die Verbindung beliebig lange aufbewahren; an feuchter Luft aber färbt sie sich bald röthlichbraun. Kochen mit Wasser zersetzt sie vollständig; merkwürdigerweise lässt sie sich aber aus heisser verdünnter Salzsäure ohne bedeutende Veränderung umkrystallisiren, ein Verfahren, welches wir bei der Reinigung auch angewandt haben, wobei man selbstverständlich nicht zu lange kochen darf.

Bei der Verseifung gingen wir auch in diesem Falle nicht vom reinen Hydrocyanid aus, sondern verfahren genau wie bei der Verseifung der Benzilverbindung (siehe oben). Aus dem durch Wasser gefällten Reaktionsprodukt erhielten wir, je nach der Behandlungsweise, zwei verschiedene Körper. Krystallisirt man nämlich das getrocknete Produkt unter Anwendung von Thierkohle direkt aus Benzol, so erhält man farblose, seideglänzende, bei 241° schmelzende Nadeln von einer Verbindung  $C_{16}H_{11}NO$ . Folgende analytische Zahlen wurden erhalten:

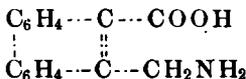
	Berechnet für $C_{16}H_{11}NO$	Gefunden			
		I.	II.	III.	
C	82.40	82.30	82.01	—	pCt.
H	4.72	4.55	4.65	—	»
N	6.01	—	—	6.22	»

Sehr auffallend war es, dass sich ein Körper von dieser Zusammensetzung in Alkalien, selbst in kohlen-sauren, beim Kochen auflöste. Dieses Verhalten wird aber durch die Existenz des zweiten Körpers erklärt.

Kocht man nämlich das rohe Reaktionsprodukt, statt dasselbe direkt aus Benzol zu krystallisiren, anhaltend mit Sodalösung, so geht fast das Ganze in Lösung. Aus der filtrirten Flüssigkeit wird nun durch Salzsäure eine neue Säure gefällt. Durch Umkrystallisiren aus kochendem Benzol, in welchem die Säure ziemlich schwerlöslich ist, wird dieselbe in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 183° erhalten. Diese Säure ergab bei der Analyse Zahlen, welchen die Formel  $C_{16}H_{13}NO_2$  entspricht:

	Ber. f. $C_{16}H_{13}NO_2$	Gefunden
C	76.49	76.11 pCt.
H	5.18	5.61 »
N	5.58	5.75 »

Diese Säure unterscheidet sich von der vorhergehenden Verbindung durch den Mehrgehalt eines Moleküls Wasser, welches bei der Behandlung mit Sodalösung aufgenommen worden ist. Es ist darum nicht unwahrscheinlich, dass die Säure die Constitution



besitzt. Die Verbindung  $C_{16}H_{11}NO$  wäre dann das Lactam oder Lactim dieser Säure. Ueber diese und ähnliche Punkte muss aber die weitere Untersuchung entscheiden.

Bemerkenswerth ist, dass bei allen in dieser Notiz beschriebenen Verseifungsprodukten neben der Verseifung eine Reduktion stattgefunden hat. Ob diese Erscheinung der Gegenwart überschüssiger Blausäure zuzuschreiben ist, hoffen wir durch Versuche mit den reinen Hydrocyaniden zu entscheiden.

Wir veröffentlichen diese sehr unfertigen Resultate nur deshalb, um uns unser Arbeitsgebiet zu sichern und um Collisionen mit den Arbeiten des Hrn. Burton zu vermeiden. Wir möchten uns das weitere Studium der hier beschriebenen Verbindungen vorbehalten.

London, den 15. September. Normal School of Science.

#### 499. A. Steiner: Ueber die Umwandlung der Fulminate in Hydroxylamin.

(Eingegangen am 21. Septbr.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor kurzer Zeit hatte ich in diesen Berichten (XVI, 1484) eine kurze Notiz über die Ueberführung des Quecksilberfulminates in Hydroxylamin mittelst concentrirter Salzsäure gemacht, und darin die Vermuthung ausgesprochen, dass die Fulminate möglicher Weise Isonitrosoverbindungen seien, da sie, wie jene, bei Gegenwart von concentrirter Salzsäure Hydroxylamin abspalten. Dabei wurde jedoch übersehen, dass kurz vorher bereits Carstanjen und A. Ehrenberg<sup>1)</sup> gelegentlich einer Arbeit über Quecksilberfulminat dieselbe Beobachtung machten, und zugleich auch feststellten, dass der Kohlenstoff des Fulminates nur als Kohlensäure ausgeschieden wird.

Um der Vermuthung, dass die Fulminate Metallverbindungen des

$$\begin{array}{c} \text{CNOH} \\ \text{einfachsten Isonitrosokörpers} \quad \text{::} \\ \text{CNOH} \end{array}$$

sind, mehr Stützpunkte zu verschaffen, habe ich zunächst die Menge des aus dem Quecksilberfulminat zu erhaltenden salzsauren Hydroxylamins bestimmt, und gefunden, dass beide Stickstoffatome des Fulminatmoleküls, und zwar quantitativ an der Bildung von Hydroxylamin theilnehmen.

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem., N. F., Bd. 25, S. 232.