

Die besprochenen Versuche zeigen, dass die Ueberführung von Glyoximen in Glyoximhyperoxyde eine wohl zu verallgemeinernde Reaction ist, welche sich am leichtesten durchführen lässt bei solchen Derivaten, in welchen beide an Kohlenstoff gebundene Wasserstoffatome des Glyoxims durch Kohlenwasserstoffradicale ersetzt sind, bedeutend schwieriger wegen der Zersetzlichkeit der zu erhaltenden Körper bei solchen, die nur ein derartiges Wasserstoffatom vertreten haben und dass die Oxydation des Glyoxims selbst wohl nur unter Anwendung äusserster Vorsicht durchzuführen sein wird. Ob und wie sich die erhaltenen Resultate zur Beurtheilung der Constitution der Knallsäure verwerthen lassen, soll in der folgenden Abhandlung ausgeführt werden.

Zürich. Chem. Labor. d. Polytechnikums (Prof. A. Hantzsch).

581. Roland Scholl: Zur Constitution der Knallsäure.

(Eingegangen am 22. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Vor 2 Jahren habe ich gelegentlich meiner Arbeit über die Umwandlung von Ketoximen in Pseudonitrole bemerkt¹⁾, dass ich zu dieser Reaction durch Versuche über die Constitution der Knallsäure geführt wurde. Die vorangehende Abhandlung über die aus Glyoximen erhaltenen hyperoxydartigen Verbindungen bildet eine Fortsetzung dieser Versuche und möge deshalb eine grössere Ausführlichkeit des folgenden theoretischen Theiles rechtfertigen. Im vergangenen Semester bin ich durch Reactionen mit dem Knallquecksilber selbst zu Resultaten gelangt, die sich für die Beurtheilung der Constitution der Knallsäure verwerthen lassen. Ich würde dieselben indessen, da sie noch nicht abgeschlossen sind und doch nur das Bruchstück einer grösser angelegten Arbeit darstellen, jetzt noch nicht veröffentlichen, wenn ich mich nicht durch eine im vorletzten Hefte dieser Berichte XXIII, 2998 befindliche Mittheilung von Hollemann »Beitrag zur Kenntniss der Verbindungen mit der Gruppe $C_2N_2O_2$ « hierzu veranlasst sähe. Hollemann geht, soweit aus seinen Andeutungen ersichtlich, von denselben Anschauungen über die Constitution der Knallsäure aus, wie ich sie in meiner im März dieses Jahres erschienenen Dissertation »Ueber die Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf Oxime (als Beitrag zur Constitution der Knall-

¹⁾ Diese Berichte XXI, 507.

säure)« entwickelt habe und welche in der Annahme gipfelten, die Knallsäure sei Glyoximhyperoxyd. Er hat bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Knallquecksilber neben einer noch nicht untersuchten Substanz vom Schmelzpunkt 107° einen bei 197° schmelzenden Körper erhalten, welchen er als Dibenzoylharnstoff erkennt, ohne zunächst die Frage nach symmetrischer oder unsymmetrischer Constitution entscheiden zu können. Wie weiter unten gezeigt werden soll, ist dieser Dibenzoylharnstoff symmetrisch constituirt, aber kein primäres, sondern ein tertiäres Einwirkungsproduct des Benzoylchlorids auf Knallquecksilber.

Theoretisches.

Für die Knallsäure sind eine Reihe verschiedener Constitutionsformeln aufgestellt worden. Noch vor wenigen Jahren hatte sich diejenige von Kekulé¹⁾, welche das Knallquecksilber als Salz des Nitrocyanmethyls, $CN \cdot CH_2NO_2$ darstellte, einer allgemeinen Anerkennung zu erfreuen, bis 1883 fast gleichzeitig durch Carstanjen und Ehrenberg²⁾ und durch Steiner³⁾ bekannt geworden ist, dass Knallquecksilber mit Salzsäure behandelt 2 Moleküle Hydroxylamin abspaltet. Wenn auch durch V. Meyer an den Nitrokörpern der Fettreihe nachgewiesen wurde, dass dieselben mit Mineralsäuren behandelt ihre Nitrogruppe in Form von Hydroxylamin abgeben⁴⁾, so kann diese Beobachtung, auf das Molekül des Nitroacetonitrils angewandt, doch nur die Entstehung eines Moleküles Hydroxylamins erklären.

Die Auffassung der Knallsäure nach Kekulé als Nitroacetonitril ist daher gegenwärtig zu verlassen. Vielmehr entspricht das Verhalten derselben, besonders ihr Zerfall in Ameisensäure und Hydroxylamin durch Salzsäure der Auffassung Steiner's im Sinne der Formel $C:NOH$ ⁵⁾

$\begin{array}{c} \ddot{C}:NOH \\ \vdots \\ \ddot{C}:NOH \end{array}$. Jedoch auch bei dieser bleiben einige Schwierigkeiten bestehen. Vor allem begreift man nicht recht, wie sich aus Aethylalkohol durch Oxydation ein Körper mit Doppelbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen bildet. Den Vorzug verdiente wohl aus diesem Grunde die Annahme von Divers⁶⁾, nach welcher die Knallsäure als Oxyglyoximanhydrid, $\begin{array}{c} HO \cdot C:N \\ H \cdot \ddot{C}:N > O \end{array}$ zu betrachten ist. Beide

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 101, 106 u. 105, 281.

²⁾ Journ. für prakt. Chemie N. F., Bd. 25, 232.

³⁾ Diese Berichte XVI, 1484.

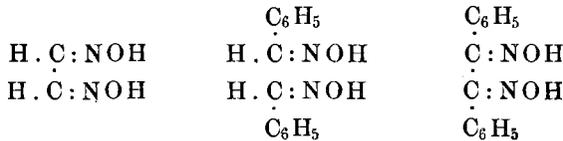
⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 180, 163.

⁵⁾ Diese Berichte XVI, 1486.

⁶⁾ Journ. of the Chem. Soc. 45, 15.

Formeln würden als Zwischenproduct wohl Glyoxim voraussetzen; allein gerade bei dieser Annahme würde durch weitere Oxydation des Glyoxims weder die Steiner'sche noch die Divers'sche, sondern eine andere Constitution für Knallsäure viel wahrscheinlicher werden.

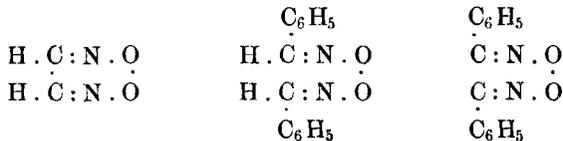
Stellt man 1 Mol. Glyoxim, 2 Mol. Benzaldoxim und 1 Mol. Diphenylglyoxim vergleichsweise neben einander



und bedenkt, dass

1. bei der Oxydation von 2 Mol. Benzaldoxim zuerst nicht die 2 an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome, sondern die an Sauerstoff gebundenen entfernt werden, so spricht dies gegen Steiner's Formel
2. bei der Oxydation von Diphenylglyoxim nicht Anhydridbildung eintritt, welche erst bei mehrstündigem Erhitzen mit Wasser oder Alkohol auf ca. 230° erfolgt ¹⁾, sondern vielmehr Diphenylglyoximhyperoxyd entsteht, so spricht dies gegen Divers' Formel;

denn aus diesen beiden Gründen würde wohl durch Oxydation des Glyoxims schwerlich Doppelbindung zwischen Kohlenstoffatomen, auch nicht Wasserentziehung unter Anhydridbildung eintreten, sondern vielmehr eine Hyperoxydbindung durch Verlust der Hydroxylwasserstoffatome der Oximgruppen. Die obigen 3 Körper sollten analoge (primäre) Oxydationsproducte liefern:



und das so entstandene Glyoximhyperoxyd, $\text{HC} : \text{N} \cdot \overset{\cdot}{\text{O}} \cdot \text{HC} : \text{N} \cdot \overset{\cdot}{\text{O}}$, hätte vielleicht mit Knallsäure identisch sein können.

Und in der That scheint bei oberflächlicher Betrachtung nicht nur die Entstehung, sondern auch das Verhalten der Knallsäure dieser Auffassung zu entsprechen.

Die Bildung von Hydroxylamin durch Salzsäure ist zwar nicht gerade einfach zu formuliren, hat aber ihr Analogon in den Beobachtungen von Hollemann und mir, dass bei Behandlung von Di-

¹⁾ Auwers und V. Meyer, diese Berichte XXI, 810.

benzoylglyoximhyperoxyd ¹⁾, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \overset{\cdot}{\text{C}} : \overset{\cdot}{\text{N}} \cdot \overset{\cdot}{\text{O}}$
 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \overset{\cdot}{\text{C}} : \overset{\cdot}{\text{N}} \cdot \overset{\cdot}{\text{O}}$, bzw. von Mono-
 phenylglyoximhyperoxyd ²⁾, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\cdot}{\text{C}} : \overset{\cdot}{\text{N}} \cdot \overset{\cdot}{\text{O}}$
 $\text{H} \cdot \overset{\cdot}{\text{C}} : \overset{\cdot}{\text{N}} \cdot \overset{\cdot}{\text{O}}$, mit concentrirter Salz-
 säure Hydroxylamin entsteht.

Auch wird ein Körper von der Formel $\text{H} \cdot \overset{\cdot}{\text{C}} : \overset{\cdot}{\text{N}} \cdot \overset{\cdot}{\text{O}}$
 $\text{H} \cdot \overset{\cdot}{\text{C}} : \overset{\cdot}{\text{N}} \cdot \overset{\cdot}{\text{O}}$ genau so,
 wie Diphenylglyoximhyperoxyd $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\cdot}{\text{C}} : \overset{\cdot}{\text{N}} \cdot \overset{\cdot}{\text{O}}$
 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\cdot}{\text{C}} : \overset{\cdot}{\text{N}} \cdot \overset{\cdot}{\text{O}}$ beim Vergasen in

Phenylisocyanat $\text{CO} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ übergeht, mit noch grösserer Leichtig-
 keit in 2 Mol. Isocyanensäure, $\text{CO} \cdot \text{NH}$, zerfallen und so natürlich auch
 leicht Harnstoff- und Guanidinderivate liefern können, wie letzteres
 von der Knallsäure bekannt ist.

Auf den ersten Blick scheint auch die Annahme gerechtfertigt,
 dass ein solcher Körper saure Eigenschaften besitzen und seine
 2 Wasserstoffatome durch Metalle vertreten lassen werde, besonders
 wenn man sich erinnert, wie Schramm wahrscheinlich gemacht hat,
 dass in den Silbersalzen des Glyoxims und Methylglyoxims die an
 Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome durch Silber vertreten
 werden ³⁾.

Aber die von mir aufgefundene Thatsache, dass das Phenyl-
 glyoximhyperoxyd keine Salze liefert ⁴⁾, macht diese Auf-
 fassung bereits bedenklich, und am entschiedensten wird wohl die
 Annahme, Knallsäure sei Glyoximhyperoxyd, dadurch abgewiesen,
 dass trotz der grossen Beständigkeit von Diphenyl-, Dimethyl- und
 Methyläthylglyoximhyperoxyd, welche danach die Aether der Knall-
 säure wären, die Darstellung von Knallsäureäthern aus Knall-
 quecksilber bisher nicht gelungen ist. Ebensowenig konnte,
 wie die folgenden Versuche zeigen, ihre Umwandlung in Säure-
 derivate des Glyoximhyperoxyds, deren ersten Vertreter Holle-
 mann in dem Dibenzoylglyoximhyperoxyd beschrieben hat, bewirkt
 werden. Vielmehr entsteht bei der Einwirkung von Acetylchlorid
 auf Knallquecksilber Acetylisocyanensäure $\text{CON} \cdot \text{COCH}_3$, eine Reaction,
 welche, soviel mir bekannt, keinen ihr an die Seite zu stellenden
 Vorgänger hat, und welche die Entstehung einer Anzahl längst be-
 kannter Umwandlungsproducte des Knallquecksilbers in einfacher
 Weise erklärt.

Angesichts dieser Sachlage drängt sich, wenn man die übrigen
 charakteristischen Reactionen der Knallsäure mit in Betracht zieht,

¹⁾ Hollemann, diese Berichte XXI, 2836.

²⁾ Vorhergehende Abhandlung S. 3504.

³⁾ Diese Berichte XVI, 182.

⁴⁾ Vorhergehende Abhandlung S. 3504.

die Frage auf, ob nicht die letztere dem einfachsten möglichen Oxim dem Oxim des Kohlenoxydes, Carbonyloxim $C=NOH$, bezw. einer daraus durch Polymerisation entstanden gedachten ¹⁾, Diisocyan-säure ähnlichen Verbindung entsprechen könnte.

Das Carbonyloxim muss die Eigenschaften der Oxime zeigen, es muss Metallsalze liefern, es muss mit Säuren behandelt Hydroxylamin abspalten, es wird unter Umständen die sogenannte Beckmann'sche Umlagerung zeigen, welche durch verschiedene Mittel ²⁾, wie Phosphorpentachlorid, concentrirte Schwefelsäure, die sogenannte Beckmann'sche Mischung, bestehend aus Eisessig, Essigsäureanhydrid und Chlorwasserstoff, welche aber auch gerade durch Acetylchlorid ³⁾ herbeigeführt wird. Wie also beispielsweise Benzophenonoxim $C_6H_5 > C=NOH$, durch letztere Substanz in Benzanilid $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ verwandelt wird ⁴⁾, so wird Carbonyloxim $C:NOH$ durch Einwirkung von Acetylchlorid in Isocyan-säure $CO \cdot NH$ bezw. deren Acetylderivat, in Acetylisocyan-säure $CON \cdot COCH_3$ übergeführt werden müssen, eine Schlussfolgerung, welche in vollster Uebereinstimmung zu der oben angeführten und im Folgenden näher beschriebenen Thatsache steht.

Experimentelles.

Einwirkung von Acetylchlorid auf Knallquecksilber.

Steiner hat in einer im Jahre 1883 veröffentlichten Notiz angegeben, dass sowohl Benzoylchlorid als auch Acetylchlorid und Knallquecksilber auf einander einwirken ⁵⁾. Im ersteren Falle hätte man, falls die Knallsäure mit dem Glyoximhyperoxyd identisch wäre, zu dem von Hollemann aus Isonitrosoacetophenon erhaltenen Dibenzoylglyoxim gelangen müssen. Es zeigte sich indessen bald, dass die Einwirkung des Benzoylchlorids viel träger verläuft, als die des Acetylchlorids und in Folge dessen einer zweckdienlichen Beeinflussung durch den Experimentirenden nicht so zugänglich ist wie im letzteren Falle.

Acetylchlorid wirkt mit äusserster Heftigkeit auf Knallquecksilber ein, durch Zusatz indifferenten Mittel lässt sich indessen die Reaction

¹⁾ Man sieht, wie man auf diese Weise vielleicht wieder auf die Steiner'sche Formel zurückgelangen könnte.

²⁾ Diese Berichte XVI, 2420.

³⁾ Beckmann, diese Berichte XX, 1507 und 2580.

⁴⁾ V. Meyer und A. Warrington, diese Berichte XX, 500; Beckmann, diese Berichte XX, 2583.

⁵⁾ Beckmann, diese Berichte XX, 2683.

⁶⁾ Diese Berichte XVI, 2420.

so leiten, dass ihr Verlauf ein rascher und dennoch gefahrloser wird. Hierbei entsteht, soweit bis jetzt nachgewiesen werden konnte, ausser Quecksilberchlorid als Hauptproduct

Acetylisocyansäure, $\text{CON} \cdot \text{COCH}_3$,

eine Flüssigkeit vom ungefähren Siedepunkte 80° , und zwar zu ziemlich genau 50 pCt. der theoretisch möglichen Menge, neben Isocyansäure, Blausäure, Monoacetyl- und Diacetylharnstoff.

Das Knallquecksilber wurde, von je 50 g Quecksilber ausgehend, nach dem von Beckmann angegebenen Verfahren ¹⁾ bereitet, welches sich bei einiger Uebung auch beim Arbeiten mit gewöhnlicher concentrirter roher Salpetersäure und bei gewöhnlicher Temperatur vorzüglich bewährte. Das erhaltene, durch in feinsten Zertheilung beigemengtes freies Quecksilber meist grau gefärbte Pulver wurde durch Lösen in concentrirter Cyankaliumlösung von letzterem befreit, durch verdünnte Schwefelsäure in schneeweißem Zustande wieder ausgefällt, mit Alkohol und Aether gewaschen und, da für die folgenden Versuche ein trockenes, völlig wasserfreies Präparat zur Anwendung gelangen sollte, im Exsiccator über concentrirter Schwefelsäure bis zu constantem Gewichte getrocknet. Wie folgende Quecksilberbestimmungen beweisen, ist so dargestelltes Knallquecksilber krystallwasserfrei.

	Gefunden		Ber. für $\text{HgC}_2\text{N}_2\text{O}_2$	Ber. für $\text{HgC}_2\text{N}_2\text{O}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$
Hg	I.	II.	III.	
	70.12	70.13	70.59	70.43
				68.2 pCt.

Da das bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Knallquecksilber resultirende Quecksilberchlorid die Eigenschaft hat, in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme des Ligröins schon in der Kälte und zwar theilweise in recht beträchtlichen Mengen löslich zu sein, wurde als Verdünnungsmittel über Natrium getrocknetes Ligröin angewandt, was sich im Verlaufe der Untersuchung auch in anderer Hinsicht als ausserordentlich praktisch erwiesen hat. Die Menge des Acetylchlorids wirkt, sobald nur wenigstens 25 pCt. mehr als die theoretisch berechnete Menge zur Anwendung gelangen, nur auf die Geschwindigkeit der Reaction, nicht aber auf Quantität des zu erhaltenden Hauptproductes. Die letztere wird auch bei Anwendung der theoretischen Menge nur wenig beschränkt. Dasselbe gilt für die während des Reactionsverlaufes zu beobachtende Temperatur, so lange sich dieselbe innerhalb der Grenzen von 0 bis 60° bewegt. Man verfährt also beispielsweise so, dass 22.5 g trockenes krystallwasserfreies Knallquecksilber unter wenig trockenem Ligröin fein zerrieben, im am Rückflusskühler mit aufgesetztem Chlorcalciumrohr stehenden „Erlenmeyer“ mit der 5 fachen Menge, also etwa

¹⁾ Diese Berichte XIX, 993.

115 g Ligroin überschichtet und sodann mit 15.5 g Acetylchlorid versetzt werden. Nach wenigen Sekunden geräth die Flüssigkeit ins Sieden, und erhält sich in diesem Zustande freiwillig 10—15 Minuten, kann auch, wenn die Dampfentwicklung zu heftig werden sollte, durch kurzes Unterstellen von kaltem Wasser etwas gekühlt werden. Zur Beendigung der Reaction lässt man entweder über Nacht stehen, oder erhitzt noch $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade. Auf diese und ähnliche Weise habe ich über 400 g Knallquecksilber verarbeitet, ohne eine unangenehme Erfahrung gemacht zu haben.

Während der Einwirkung des Acetylchlorids entweichen Blausäure, am Geruche wahrnehmbar und wenig Isocyanensäure; letztere wurde durch Einleiten in ein an das obere Kühlerende angesetztes Kölbchen mit absolotem Alkohol, dem zur Bindung eventl. auftretender Salzsäure etwas geglühte Potasche zugesetzt war, als Urethan vom Schmelzpunkt 45° nachgewiesen. Bei einem Versuche mit 12.3 g Knallquecksilber wurden so 0.3 g Urethan erhalten. Diese Isocyanensäure entsteht wohl durch Einwirkung von in dem angewandten Acetylchlorid gelöstem Chlorwasserstoff auf die bei der Reaction als Hauptproduct erhaltene Acetylisocyanensäure.

Der feste nach der Reaction hinterbleibende in Ligroin unlösliche weisse bis gelbbraune knallquecksilberfreie Rückstand besteht zum grössten Theile aus Quecksilberchlorid, enthält aber daneben wie weiter unten gezeigt werden soll, Monoacetyl- und Diacetylharnstoff.

Das Hauptproduct der Reaction ist in der Ligroinlösung enthalten, welche einen äusserst stechenden, die Augen heftig zu Thränen reizenden, zugleich an Isocyanensäureäther und Acetylchlorid erinnernden Geruch hat. Auffallend ist die Thatsache, dass sich beim Uebergiessen in ein trockenes Gefäss oder Abfiltriren von dem ungelösten Rückstande die vorher klare Ligroinlösung trübt, eine Erscheinung, welche, im letzteren Falle deutlicher auftretend, auf der Einwirkung der in der Luft und dem Filter befindlichen Feuchtigkeit beruht und gleichzeitig von einer geringen, von den Filterwandungen ausgehenden Gasentwicklung begleitet wird. Diese Trübung, welche sich bei jedemmaligem Filtriren oder Umgiessen der klaren Ligroinlösung von Neuem einstellt, verschwindet nach etwa $\frac{1}{2}$ stündigem Stehen unter Bildung von geringen Mengen haarfeiner weisser Kryställchen, die, wie später gezeigt werden soll, symmetrischen Diacetylharnstoff darstellen.

Die klare Ligroinlösung enthält nun in recht beträchtlichen Mengen einen Körper, welcher durch ganz charakteristische Reactionen als Acetylisocyanensäure erkannt wurde, dessen Isolirung indess, mit einigen Schwierigkeiten verknüpft, erst später versucht worden ist. Diese Reactionen sind folgende:

1. Bildung von Acetylurethan durch Anlagerung von Alkohol.
2. Bildung von Monoacetylharnstoff durch Anlagerung von Ammoniak.
3. Bildung von Diacetylharnstoff durch Anlagerung von Acetamid.
4. Spaltung in Acetamid und Kohlensäure durch Wasser.

Die Bildung von Acetylurethan, $\text{CO} < \begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{COCH}_3 \\ \text{O} \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$

gab den ersten Fingerzeig zur Beurtheilung der Constitution des primären Einwirkungsproductes von Acetylchlorid auf Knallquecksilber und zeigte zu gleicher Zeit, wie praktisch gerade die Anwendung des Verdünnungsmittels Ligroïn gewesen war. Acetylurethan ist nämlich in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht, in kaltem Ligroïn hingegen sehr schwer löslich und wurde auch in Folge dieser Eigenschaft durch Zusatz von Alkohol zu der die Acetylisocyan säure enthaltenden Ligroïnlösung, wobei es sofort ausfällt, aufgefunden. Wird zu der bei Anwendung von 22.5 g Knallquecksilber erhaltenen klaren Ligroïnlösung tropfenweise absoluter Alkohol gesetzt, so bemerkt man nach Zusatz von etwa 40 Tropfen eine Krystallausscheidung, welche sich bei weiterem Alkoholzusätze unter Wärmentwicklung stark vermehrt, und prüft, da bei Alkoholüberschuss die Krystalle wieder in Lösung gehen, nach je 10 Tropfen etwas klare Lösung im Reagensrohre, ob durch weiteren Zusatz von Alkohol noch Krystallabscheidung erfolgt. Ist dies nicht mehr oder nur noch in geringem Maasse der Fall, so wird filtrirt und das Filtrat eventl. nochmals auf gleiche Weise behandelt. Der in einer Ausbeute von 9.5 g erhaltene krystallinische Körper bildet nach dem Umkrystallisiren aus heissem Ligroïn ein verfilztes Haufwerk seidenglänzender Krystallhärchen, schmilzt zwischen 76—78° und ist durch seine physikalischen Eigenschaften, seine Zusammensetzung

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_3$
C	45.47	45.80 pCt.
H	7.15	6.87 >

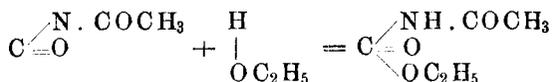
und seine Spaltungsproducte als das von Salomon und Kretschmar durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Urethan erhaltene ¹⁾ Acetylurethan erkannt worden.

Wird nämlich 1 g desselben mit der Lösung von 0.17 g Natrium in 30 g Alkohol auf dem Wasserbade bis nahe zur Trockne eingedampft, dann in Wasser aufgenommen und die wässrige Lösung mit Aether mehrmals ausgezogen, so hinterbleibt nach Abdestilliren des letzteren ein zu grossen Krystallen vom Schmelzpunkte 46—49° er-

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. (2) 9, 299.

starrender Körper, der sich durch seine Flüchtigkeit und grosse Krystallisationsfähigkeit als Urethan erweist. Die oben genannte ausgeätherte wässrige Lösung enthält, wie durch Eindampfen und Versetzen mit concentrirter Schwefelsäure nachgewiesen wurde, Natriumacetat. Diese Spaltungsproducte, Urethan und Essigsäure, lassen den Körper mit Sicherheit als Acetylucrethan erkennen.

Eine Substanz, welche in so glatter Weise, wie oben beschrieben, unter Anlagerung von Alkohol in Acetylucrethan übergeht, kann wohl nichts anderes sein als Acetylisocyan säure, eine Auffassung, die durch folgende Gleichung verdeutlicht,



durch das ganze analoge Verhalten der Isocyan säureäther aufgedrängt wird, die aber andererseits auch den weitesten, aus dieser Analogie sich ergebenden Anforderungen Stand halten muss. Wie die Isocyan säureäther sich mit Ammoniak, primären und secundären Basen zu substituirten Harnstoffen verbinden, so müssen sich aus Acetylisocyan säure Acetylharnstoff bezw. dessen Derivate erhalten lassen; wie Isocyan säureäther mit Wasser in Kohlensäure und Alkoholbasen, bezw. disubstituirte Harnstoffe zerfallen, so muss Acetylisocyan säure mit Wasser Kohlensäure und Acetamid, bezw. symmetrischen Diacetylharnstoff liefern.

Diese Erwartungen haben sich erfüllt. Zur

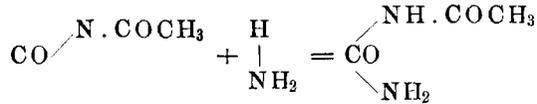
Bildung von Monoacetylharnstoff

leitet man in die nach Einwirkung von Acetylchlorid auf Knallquecksilber erhaltene klare Ligoïnlösung, nachdem dieselbe zur Vermeidung von Verstopfung des Einleitungsrohres mit der nämlichen Menge Ligoïn verdünnt worden, trockenes Ammoniakgas und krystallisirt den sofort gefällten festen Körper, welchem in Folge des überschüssigen Acetylchlorids etwas Salmiak und Acetamid beigemischt sind, aus heissem Wasser um. Beim Erkalten setzen sich in Drusengebilden kleine Krystalle ab, welche den Schmelzpunkt 211—212° zeigen und bei der Verbrennung liefern:

	Gefunden	Ber. für C ₃ H ₆ N ₂ O ₂
C	35.37	35.29 pCt.
H	6.20	5.88 »

Erhitzt man den Körper mit concentrirter Kalilauge, so entweicht Ammoniak, säuert man nun mit Schwefelsäure an, so entwickelt sich Kohlensäure und beim Erhitzen stellt sich deutlicher Geruch nach

Essigsäure ein. Durch diese Reactionen im Verein mit obigen Daten wird der Körper mit Monoacetylharnstoff identificirt. Seine Bildung erfolgt im Sinne der Gleichung:



Monoacetylharnstoff bildet sich auch direct bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Knallquecksilber. Bei einem Versuche, zu dem an Stelle von Ligoïn Cumol angewandt worden war, schieden sich nach der Reaction über dem Quecksilberchlorid Kryställchen ab, die sich durch den Schmelzpunkt 212° und das ganz charakteristische Verhalten beim Erhitzen auf dem Platinspatel (Schmelzen und sofortiges Ansetzen eines Sublimates) als Monoacetylharnstoff erwiesen. In ebenso einfacher Weise wie die Anlagerung von Ammoniak an die Acetylisocycansäure verläuft ihre

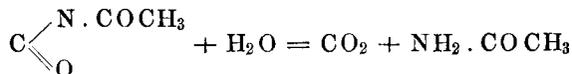
Spaltung in Acetamid und Kohlensäure durch Wasser.

Versetzt man die bekannte klare Ligoïnlösung langsam mit durch Wasser gesättigtem Aether, so scheiden sich alsbald unter beständiger Kohlensäureentwicklung beträchtliche Mengen weisser Krystalle ab. Sobald in einer Probe im Reagensrohre weiterer Zusatz feuchten Aethers beim Schütteln keine Fällung mehr bewirkt, werden die Krystalle auf dem Filter gesammelt und zeigen, aus heissem Benzol umkrystallisirt, die Zusammensetzung $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}$:

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}$
C	40.51	40.67 pCt.
H	8.73	8.47 »

über concentrirter Schwefelsäure getrocknet den Schmelzpunkt $79-80.5^{\circ}$, und den Siedepunkt 214° bei 720 mm (corr. 221.8°), ziehen an der Luft Feuchtigkeit an, sind leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Aether und Ligoïn. Erwärmen mit Natronlauge bewirkt Ammoniakabspaltung, Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure nach erfolgtem Wasserzusatz Essigsäuregeruch. Die wässrige Lösung löst frisch gefälltes Quecksilberoxyd. Diese Reactionen charakterisiren den Körper hinlänglich als Acetamid. Reines Acetamid schmilzt nach Hoffmann bei $82-83^{\circ}$, gewöhnlich findet man indessen in Folge seiner Hygroscopicität den Schmelzpunkt zu $78-79^{\circ}$ angegeben.

Die Spaltung der Acetylisocycansäure durch Wasser erfolgt also im Sinne der Gleichung:



und lässt erkennen, wie nunmehr durch Einwirkung des so gebildeten Acetamids auf noch unveränderte Acetylisocyanensäure auch die

Bildung von symmetrischem Diacetylharnstoff nach der Gleichung:



ihre einfache Erklärung findet¹⁾. Wie oben erwähnt, wurde nach der Einwirkung des Acetylchlorids auf Knallquecksilber durch Abfiltriren oder Abgiessen vom Quecksilberchlorid eine trübe Ligroïnlösung erhalten, welche nach etwa halbstündigem Stehen geringe Mengen feiner haarförmiger Krystalle absetzte. Diese zeigen, aus heissem Cumol umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 152—153° und haben die Zusammensetzung C₅H₈N₂O₃.

	Gefunden	Ber. für C ₅ H ₈ N ₂ O ₃
C	41.42	41.66 pCt.
H	5.77	5.55 »

Ueber den Schmelzpunkt erhitzt, sublimiren sie unzersetzt²⁾, beim Erhitzen mit concentrirter Kalilauge entweicht Ammoniak, bei nunmehrigem Ansäuern mit Schwefelsäure entwickelt sich Kohlensäure, und darauffolgendes Kochen bewirkt Auftreten von Essigsäuregeruch. Um den Körper sicher mit symmetrischem Diacetylharnstoff²⁾ zu identificiren, wurde eine durch Anwendung von 16.6 g Knallquecksilber, 83 g Ligroïn, dessen Siedepunkt über 85°, also über dem Schmelzpunkte des Acetamids lag, und 9.0 g Acetylchlorid erhaltene Lösung von Acetylisocyanensäure direct mit 2.75 g trockenen Acetamids auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Das Acetamid schmilzt in dem siedenden Ligroïn zusammen, bald erfolgt indess wieder Krystallausscheidung und nach 1/3 stündigem Erhitzen ist das gesammte Acetamid in einen festen Körper verwandelt, welcher, zur Entfernung etwa noch beigemengten Acetamids mit wenig Alkohol verrieben, filtrirt und aus siedendem Cumol umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 152—153° zeigt. Derselbe kann nach seiner Bildungsweise nichts Anderes sein als symmetrischer Diacetylharnstoff.

Dieser symmetrische Diacetylharnstoff ist übrigens auch in dem nach der Einwirkung von Acetylchlorid auf Knallquecksilber erhaltenen

¹⁾ Hierdurch wird auch bewiesen, dass der von Hollemann aus Knallquecksilber und Benzoylchlorid erhaltene Dibenzoylharnstoff die symmetrische Constitution besitzt.

²⁾ Symmetrischer Diacetylharnstoff ist bereits von Schmidt (Journ. für prakt. Chem. [2] 5, 63) aus Phosgen und Acetamid erhalten und als sublimirbare Substanz, aber ohne Schmelzpunktangabe beschrieben worden.

Ligroin unlöslichen Rückstände, der zum grössten Theile aus Quecksilberchlorid besteht, enthalten. Seine Bildung ist auch hier auf vorhanden gewesene Feuchtigkeit zurückzuführen.

Versuche zur Darstellung reiner Acetylisocyanensäure.

Das in der Ligroinlösung enthaltene primäre Einwirkungsproduct von Acetylchlorid auf Knallquecksilber ist durch die beschriebenen Reactionen, die Ueberführung in Acetylurethan durch Anlagerung von Alkohol, in Monoacetyl- und symmetrischen Diacetylharnstoff durch Anlagerung von Ammoniak bezw. Acetamid, die Spaltung in Acetamid und Kohlensäure durch Einwirkung von Wasser mit hinreichender Sicherheit als Acetylisocyanensäure nachgewiesen und es mangelte nur noch die Reindarstellung der Acetylisocyanensäure selbst, welche indess mit nicht unbeträchtlichen Schwierigkeiten verknüpft ist.

Schützenberger hat durch Destillation des bei Einwirkung von Acetylchlorid auf isocyanisaures Silber ¹⁾ erhaltenen festen Reactionsproductes neben Kohlensäure ein zwischen 80 und 85° siedendes Gemenge von flüssiger Acetylisocyanensäure (er nennt sie Cyansäure-Essigsäureanhydrid oder essigsäures Cyan) und Acetonitril erhalten, welches durch weitere Fractionirung nicht getrennt werden konnte. Die Anwesenheit des Acetonitrils führt er zurück auf den bei höherer Temperatur erfolgenden Zerfall der Acetylisocyanensäure in Kohlensäure und Acetonitril. Ihre Reindarstellung aus Knallquecksilber schien mir am ehesten unter Ersatz des Ligroins durch ein hochsiedendes indifferentes Verdünnungsmittel und fractionirte Destillation gelingen zu müssen.

Bei dem ersten derartigen unter Anwendung von rohem zwischen 155 und 170° siedendem Cumol angestellten Versuche war eine Trennung selbst durch wiederholte Fractionirung nicht zu erreichen. Es wurde nunmehr reines Nitrobenzol in Anwendung gebracht und nach einem kleinen Vorversuche folgendes Verfahren eingehalten: 185.8 g reines über concentrirter Schwefelsäure getrocknetes Knallquecksilber wurden in Portionen von 40—50 g unter wenig Nitrobenzol fein zerrieben, im »Erlenmeyer« am Rückflusskühler und aufgesetztem Chlorcalciumrohr mit je der 6 fachen Menge trockenen Nitrobenzols überschichtet und tropfenweise mit etwas weniger als der berechneten Menge Acetylchlorids versetzt. Das Reactionsgefäss musste dreiviertel Stunden lang beständig in Eiswasser geschüttelt werden, da sich bei dem Vorversuche ergeben hatte, dass die Temperaturerhöhung sonst plötzlich erfolgt und nicht, wie dies bei der Anwendung von Ligroin der Fall gewesen, durch einen niederen Siedepunkt des Verdünnungsmittels aufgehalten werden kann. Bei guter Kühlung ist indessen schon in Folge des theilweisen Erstarrens des Nitrobenzols ein plötz-

¹⁾ Compt. rend. 54, 154; Ann. Chem. Pharm. 123, 271.

licher Reactionsverlauf ausgeschlossen. Nachdem die Reactionsmasse über Nacht gestanden, wird an der Saugpumpe rasch filtrirt und mit Nitrobenzol nachgewaschen. Es wurde nun ein Theil der erhaltenen ca. 1200 g Nitrobenzollösung der Destillation bei gewöhnlichem Drucke unterworfen.

Hierbei erhielt man allerdings aus circa 300 g Nitrobenzollösung circa 5 g eines klaren Destillates, welches seinen Eigenschaften nach zu schliessen zum grössten Theile aus Acetylisocyansäure bestand, in der Nitrobenzollösung aber trat unter Ausscheidung eines braunen Pulvers und kohligter Substanzen eine bedeutende Zersetzung ein, welche es zweckmässig erscheinen liess, die übrigen $\frac{3}{4}$ der Lösung portionsweise der Destillation im Vacuum mit vorgelegter Kältemischung zu unterwerfen, wobei ein in Folge des niederen Siedepunktes eintretender Verlust nicht zu vermeiden ist. Die sämmtlichen vereinigten Destillate wiegen 20 g, werden zur Entfernung etwa beigemengten Acetylchlorids mit etwas Knallquecksilber versetzt und gehen bei erneuter Destillation unter gewöhnlichem Drucke zum grössten Theile zwischen 78 und 82°, ein geringer Theil zwischen 82 und 84° über unter Hinterlassung eines geringen Rückstandes von Nitrobenzol.

Bei weiterem Fractioniren erhält man eine Hauptfraction zwischen 78 und 80° bei 720 mm Druck, welche nicht weiter zerlegt werden kann. Diese Flüssigkeit zeigt die früher in der Ligroinlösung beobachteten Erscheinungen in sehr verstärktem Maasse, sie reagirt mit äusserster Heftigkeit und starker Temperaturerhöhung mit Alkohol und Wasser, im letzteren Falle unter Kohlensäureentwicklung, erstarrt beim Ueberleiten von Chlorwasserstoff krystallinisch, wahrscheinlich

unter Bildung des Körpers, $\text{C} \begin{cases} \text{NH} \cdot \text{COCH}_3 \\ = \text{O} \\ \text{Cl} \end{cases}$, ist indessen, wie die

Analysen zeigen, keine reine Acetylisocyansäure:

	Gefunden		• für $\text{CON} \cdot \text{COCH}_3 = \text{C}_3\text{H}_3\text{NO}_2$	Berechnet
	I.	II.		
C	44.49	44.37		42.35 pCt.
H	4.14	4.35		3.53 »

sondern, nach Schützenberger's Angaben zu schliessen, ebenfalls ein Gemisch derselben mit allerdings wenig Acetonitril, welches bei 720 mm Druck den Siedepunkt circa 80° hat und welches verlangt:

C	58.5 pCt.
H	7.32 »

Der sichere Nachweis dieses Acetonitrils durch Isolirung aus dem constant siedenden Gemenge ist in Folge der geringen zur Verfügung stehenden Quantität nicht geglückt, indess weist eine deutliche, wenn auch geringe purpurrothe Färbung der Flamme auf seine Anwesenheit hin.

Zur Ermittlung des Gehaltes an Acetylisocyansäure wird ein quantitativer Versuch so angestellt, dass eine im Capillarkügelchen abgewogene Substanzmenge unter absolutem Aether, der die nöthige Menge absoluten Alkohols enthält, geöffnet und so in Acetylurethan übergeführt wird, welches man durch Abdunsten im Vacuum über concentrirter Schwefelsäure erhält. 0.408 g Gemisch liefern 0.543 g Acetylurethan, was einem Gehalte an 0.352 g Acetylisocyansäure entspricht. Darnach besteht das Gemenge zu 86.27 pCt. aus Acetylisocyansäure und zu 13.73 pCt. aus Acetonitril.

Aus dieser Zusammensetzung berechnen sich

C	44.56 pCt.
H	4.04 »

Werthe, die in auffallend guter Uebereinstimmung stehen zu den bei der Verbrennung gefundenen Daten.

Nach Alledem kann man die Bildung von Acetylisocyansäure durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Knallquecksilber für erwiesen erachten. Es drängt sich nunmehr die Frage auf, ein wie grosser Theil des Knallsäuremoleküles an dieser Bildung Antheil nehme. Sechs zu diesem Zwecke unter Veränderung der Mengenverhältnisse, der Temperaturen und der Zeitdauer der Einwirkung angestellte Versuche, von denen 5 die Acetylisocyansäure als Acetylurethan, einer als Urethan bestimmen liessen, lieferten, die Ausbeuten auf die aus dem ganzen Knallsäuremolekül theoretisch erhältlichen Mengen berechnet, in Procenten

Acetylurethan					Urethan
I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
50.0	53.8	52.7	42.6	40.7	50.0 pCt.

Von diesen Versuchen sind die zuverlässigsten II. und III., da hier mit der doppelten von der Theorie verlangten Menge Acetylchlorids, unter Anwendung tiefsiedenden Ligroïns als Verdünnungsmittel, bei 0° gearbeitet und das Acetylurethan durch Eintropfen der nach 12stündigem Stehen erhaltenen Ligroïnlösung in absoluten Alkohol, Waschen mit Sodalösung zur Entfernung von Acetylchlorid, Chlorwasserstoff und Essigsäure, häufiges Ausäthern und Abdunsten des Lösungsmittels nahezu rein erhalten wurde.

Aus diesen 50 pCt. übersteigenden Ausbeuten lässt sich wohl auf eine einfache bzw. symmetrische Constitution des Knallsäuremoleküles schliessen. Die Frage nach dem Schicksal der übrigen nahezu 50 pCt. habe ich, da die Menge der bei der Reaction entweichenden Blausäure nicht gemessen und der in Ligroïn unlösliche sublimathaltige Rückstand noch nicht quantitativ untersucht worden ist, bisher nicht endgültig beantwortet.

Wie die Bildung eines Isocyansäurederivates für die Frage nach der Constitution der Knallsäure verwerthet werden kann, ist in dem

theoretischen Theile angedeutet worden. Hier sei nur noch erwähnt, dass durch diese Reaction die sämtlichen bisher bekannt gewordenen Umwandlungen der Knallsäure, bei denen sich Harnstoff- oder Guanidinderivate bilden, ihre einfachste Erklärung finden.

Die Entstehung von Säurederivaten der Isocyansäure durch Einwirkung von Säurechlorid auf knallsaures Salz muntert von neuem auf zum Studium der Wechselwirkung zwischen letzterem und Halogenalkylen, da auf diese Weise eventuell zu Alkylderivaten der Isocyansäure, zu Isocyansäureäthern gelangt werden könnte. Gegenwärtig bin ich mit Versuchen über das sogenannte Brom- und Jodnitroacetonitril beschäftigt.

Zürich. Chem. Laborat. d. Polytechnikums (Prof. A. Hantzsch).

882. J. Traube: Ueber die Dissociationshypothese von Arrhenius.

(Eingegangen am 27. November.)

Seit langer Zeit hat auf dem Gebiete der theoretischen Chemie keine Theorie so sehr das allgemeine Interesse beansprucht, als die neue Theorie der Lösungen von van't Hoff und Planck.

Der Kampf der Meinungen bewegt sich hier vornehmlich um die besonders von Arrhenius ausgebildete Dissociationshypothese, welche zur Stütze der Theorie nothwendig erschien, aber sehr viele unserer bisherigen fundamentalen Anschauungen — um einen Ausdruck Ostwald's zu gebrauchen — »geradezu auf den Kopf stellte.«

Ich will versuchen, gegen diese Hypothese einige Einwände geltend zu machen.

1. Die Hypothese widerspricht unseren Affinitätsbegriffen.

Es ist bis jetzt keine genügende Erklärung abgegeben worden, weshalb und durch welche Kräfte gerade die Moleküle der Stoffe, bei welchen die stärksten Affinitäten angenommen wurden, in ihren Lösungen in Atome und Atomgruppen zerlegt werden¹).

¹) Einen gelegentlichen Versuch Ostwald's (Zeitschr. f. physik. Chem. 2, 270, 1888) kann ich kaum als genügend ansehen. Wenn Ostwald meint: »Je energischer ein Stoff zu reagiren im Stande ist, um so leichter spaltet