

616. A. F. Holleman: Die Structurformel der Knallsäure.

(Eingegangen am 10. December.)

Die jüngste Veröffentlichung des Hrn. Roland Scholl (diese Berichte XXIII, 3505) giebt mir Veranlassung einige weitere Versuche mit dem von mir S. 2998 dieses Jahrganges beschriebenen Dibenzoylharnstoff mitzutheilen, welche die Meinung des genannten Herrn bestätigen, dass hier die symmetrische Verbindung vorliegt. Auch werde ich etwas näher auf meine Ansichten über die Structur der Knallsäure eingehen, um dadurch die Richtung anzudeuten, in welcher ich schon angefangen habe dieselben experimentell zu prüfen.

In meiner früheren (l. c.) Mittheilung wurde schon erwähnt, dass die Einwirkung von Anilin auf den Dibenzoylharnstoff muthmaasslich seine Structur würde aufklären können. In der That ist dies der Fall gewesen. Erhitzt man beide Substanzen (1 Theil Wasserstoff und 4 Theile Anilin) auf 180—190°, so hat unter Ammoniakentwicklung Einwirkung statt. Nach einigen Stunden unterbricht man die Reaction; überschüssiges Anilin wird durch Abblasen mit Wasserdampf entfernt und die siedend heisse Lösung im Kolben schnell von einer festen Krystallmasse abgossen. Aus der abgossenen Lösung krystallisirt beim Abkühlen Benzamid, welches durch einige Krystallisationen aus Wasser völlig rein erhalten wurde. Schmp. gefunden 125°. Stickstoffbestimmung: 11.8, berechnet 11.6 pCt. Spaltet sich durch Alkalien in Benzoëssäure und Ammoniak.

Die in Wasser nicht gelöste Krystallmasse¹⁾ wurde mit heissem Alkohol aufgeköcht, wodurch ein Gemenge von Benzanilid und wenig Diphenylharnstoff in Lösung geht. Durch oft wiederholtes fractionirtes Krystallisiren aus Alkohol wurde erstere Substanz rein erhalten. Schmp. gefunden 162°. Stickstoffbestimmung (Kjeldahl) 6.9, berechnet 7.1 pCt.

Der auch in Alkohol nicht gelöste Rückstand ist hauptsächlich *s*-Diphenylharnstoff. Er wurde gereinigt durch Umkrystallisiren aus concentrirter Essigsäure und schmolz dann bei 235°. Stickstoffbestimmung (Kjeldahl) 13.1, berechnet 13.2 pCt.

Von den drei erhaltenen organischen Verbindungen bilden Benzamid und Diphenylharnstoff die Hauptmengen; vom Benzanilid dagegen wurde aus 10 g Dibenzoylharnstoff kaum 0.5 g erhalten. Es deutet dies nun entschieden auf die symmetrische Structur der letzteren Verbindung, welche also nach folgender Gleichung zersetzt worden ist.

$$\text{CO}(\text{NHCO}_6\text{H}_5)_2 + 2\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_5 = \text{CO}(\text{NHC}_6\text{H}_5)_2 + 2\text{NH}_2\text{COC}_6\text{H}_5.$$

¹⁾ Durch eine vorläufige Schmelzpunktbestimmung, welche zufälligerweise 197 gab, wurde sie früher für unveränderte Substanz gehalten.

Die geringe Menge des entstandenen Benzanilids und die Ammoniakentwicklung erklären sich durch Einwirkung von Anilin auf primär gebildetes Benzamid. In der That wirken diese Substanzen bei der oben erwähnten Reactionstemperatur unter Ammoniakentwicklung langsam auf einander ein.

Zwar hätte man durch Einwirkung von Anilin auf *as*-Dibenzoylharnstoff die nämlichen Spaltungsproducte erwarten können; aber die relative Quantität Benzamid und Benzanilid würde dann ganz anders gewesen sein müssen. Denn das primär abgespaltene Dibenzamid hätte bei weiterer Einwirkung von Anilin entweder gleichviel Moleküle Benzamid und Benzanilid, oder nur Benzanilid liefern müssen.

Der von Buddéus aus der Natrium- und Silberverbindung des Cyanamids erhaltene Dibenzoylharnstoff vom Schmp. 197° hat also auch symmetrische Structur, was darauf deutet dass diese Metallverbindungen sich von der Formel $C(NH)_2$ ableiten.

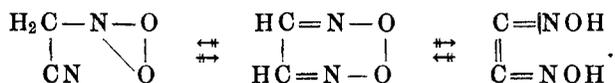
Da Creath den Schmp. 210° angiebt für den von ihm aus Guanidincarbonat und Benzoësäureanhydrid dargestellten dibenzoylirten Harnstoff, welcher in Beilstein's Handbuch als symmetrisch verzeichnet ist, habe ich letztgenannte Verbindung in derselben Weise dargestellt. Auch nach wiederholtem Umkrystallisiren aus concentrirter Essigsäure wurde aber kein höherer Schmp. als 197° gefunden. Eine Stickstoffbestimmung ergab die Reinheit der Substanz: Gefunden 10.2, berechnet 10.45 pCt. Es sind deshalb die auf drei verschiedenen Wegen erhaltenen Dibenzoylharnstoffe identisch und symmetrischer Structur; der asymmetrische ist zur Zeit unbekannt.

Wie schon in meiner ersten Mittheilung angedeutet wurde, betrachtete ich die Bildung eines Dibenzoylharnstoffes aus Knallquecksilber bedingt durch die Abspaltung von Isocyansäure aus letzterer Verbindung. Das zur Harnstoffbildung nothwendige Ammoniak würde durch Einwirkung von Wasser aus einem anderen Molekül Isocyansäure stammen können, wodurch auch die Kohlensäureentwicklung beim Uebergiessen des rohen Einwirkungsproductes von Benzoylchlorid auf Quecksilberfulminat mit Wasser sich erklärt. Wie ich nachher noch fand, enthält dieses Wasser nach beendigter Reaction kleine Mengen Ammoniak. Diese Muthmassungen sind nun durch Scholl, ganz unabhängig von meinen Versuchen, in schöner Weise bestätigt.

Die Structurformel welche mit diesen Thatsachen am besten harmonirt ist die Steiner'sche oder die Formel $\begin{matrix} HC:N.O \\ HC:N.O \end{matrix}$, das »Gloximhyperoxyd«, wie Scholl näher beleuchtet hat. Weder die eine, noch die andere giebt aber Rechenschaft von der von Kekulé

ausgeführten Spaltung des Knallquecksilbers in Chlorpikrin und Chloryan, durch Einwirkung von Chlor. Zwar meint Scholl (Dissertation S. 7) dass die Bildung jener Nitroverbindung auch zu Gunsten der Steiner'schen Formel spricht, indem er die Wirkung des Chlors als oxydirend auffasst, und analoge Fälle einer Oxydation der Oximidogruppe zur Nitrogruppe vorliegen; aber es bleibt dann unerklärbar warum bei der Knallsäure nur aus der einen Oximidogruppe eine Nitrogruppe sich bildet, dagegen die andere Atomgruppe CNOH geradezu einer Reduction zu Cyan unterliegt. Es scheint deshalb viel wahrscheinlicher anzunehmen, dass bei der Einwirkung von Chlor auf Fulminat nicht die Nitrogruppe durch Oxydation erst gebildet wird, sondern dass sie, und folglich auch die Cyangruppe schon fertig vorliegen.

Entschliesst man sich aber zu dieser Annahme, dann ergibt sich die Unmöglichkeit, alle Reactionen der Knallsäure durch eine Structurformel auszudrücken und man wird gezwungen, dieselbe als einen tautomeren Körper besonderer Art anzusehen, welcher einmal nach der Formel von Kekulé, ein andermal nach der Steiner'schen reagirt. Obwohl diese Formeln auf den ersten Blick sehr verschieden scheinen, lassen sie sich dennoch durch eine Uebergangsform mit einander verknüpfen; die Umwandlung der einen in die andere ist verständlich, wenn man gerade das »Glyoximhyperoxyd« als diese Uebergangsform annimmt.



Diese Annahme würde noch sehr an Wahrscheinlichkeit gewinnen, wenn es gelänge, von einem wirklichen Nitrokörper zum Quecksilberfulminat zu kommen. Ich habe daher Versuche in Angriff genommen, um vom Nitromethan aus diesen Körper darzustellen. Es scheint dies nicht mehr unmöglich, seit Bewad (diese Berichte XXII, Ref. 251) zeigte, dass es unter gewissen Bedingungen möglich ist, kohlenstoffhaltende Gruppen in die Nitroalkyle einzuführen.

Groningen, den 14. December 1890.