

Die Löslichkeitsverhältnisse entsprechen der vorhergehenden Verbindung.

Cinnamyliden-*o*-amidophenol, $C_6H_5CH:CH:CH:N.C_6H_4.OH$.

Dieses Condensationsproduct bildet, aus heissem Alkohol umkrystallisirt, glänzende Blättchen, die bei 79° schmelzen und in Alkohol sowie in Aether leicht löslich sind.

Rostock, den 10. August 1892.

414. Paul Seidel: Fulminur- und Desoxyfulminursäure.

(Mittheilung aus dem Laboratorium des Prof. Schmitt, Dresden.)

(Eingegangen am 11. August).

In einem ersten Bericht über Fulminursäure (diese Berichte XXV, 431) beschrieb ich einen Ester dieser Säure und eine aus diesem sich bildende neue Säure, die ich als Desoxyfulminursäure bezeichne.

Da ich die Versuche nicht fortsetze, so stelle ich hier noch kurz die bis Ende vorigen Semesters erhaltenen Resultate zusammen. Die Untersuchungen werden aber im hiesigen Laboratorium weiter geführt.

Der Ester bildete sich beim Erhitzen des Silbersalzes der Fulminursäure mit Jodäthyl unter Druck. Erhitzt man nur kurze Zeit länger, als bis der Farbenschlag vom Weiss des fulminursäuren Silbers in das Gelb des Jodsilbers eingetreten ist, so findet man im Reactionsproduct zwei verschiedene Ester vor. In vorwiegender Menge entsteht der neue Ester, wenn man bei längerem Erhitzen die Temperatur bis etwa 100° steigert; jedoch ist anzurathen, hierbei nie mehr als 10 g Silbersalz für eine Operation zu verwenden, da bei Anwendung grösserer Mengen gewöhnlich heftige Explosionen stattfinden und das Silber als schwarze, schwammige Masse zurückbleibt.

Durch Kochen mit Wasser wird der Ester nicht verändert; er lässt sich deshalb durch Umkrystallisiren des Rohproductes aus Wasser leicht völlig rein erhalten, da die noch vorhandene geringe Menge des erstbeschriebenen Esters glatt in die in Wasser sehr leicht lösliche Desoxyfulminursäure übergeht und ein nebenbei entstandenes öliges Product, welches wie die Alkylcarbimide die Augen heftig zum Thränen reizt, ebenfalls zersetzt wird. Die auf diese Weise erhaltenen langen farblosen Nadeln wurden zur Analyse verwendet.

Ber. für $C_3H_3(C_2H_5)O_3N_3 + H_2O$		Gefunden
H_2O	10.29	10.65 pCt.
Ber. für $C_3H_2(C_2H_5)O_3N_3$		Gefunden
C	38.22	28.34 pCt.
H	4.46	4.37 »
N	26.75	26.98 »

Dieser Ester schmilzt bei 155° und zersetzt sich erst über 175° . In Alkohol ist er leichter löslich als der andere. Die weitere Vergleichung der beiden Ester ergab Folgendes:

Mit concentrirter Salzsäure im Rohr auf 110 — 120° erhitzt, liefern beide unter Sprengung der Fulminurgruppe Chlorammon, salzsaures Hydroxylamin, Kohlensäure und Chloräthyl.

Beim Kochen mit alkoholischem Kali tritt ebenfalls vollständige Zersetzung ein; Aethylamin konnte bei keinem nachgewiesen werden.

Beim Erhitzen mit wasserfreiem Ammoniak, das in Chloroform gelöst war, entstand aus dem Ester vom Schmelzpunkt 133° desoxyfulminursäures Ammoniak, aus dem Ester vom Schmelzpunkt 155° aber ein Körper, der sich als Amid der Fulminursäure erwies.

Ber. für $C_3H_2(NH_2)O_3N_3$		Gefunden
C	28.12	28.30 pCt.
H	3.12	3.01 »
N	43.75	43.70 »

Das Amid ist unlöslich in Alkohol, Aether und ähnlichen Lösungsmitteln; in heissem Wasser löst es sich in sehr geringer Menge auf (3 g brauchten 1 L.), beim Erkalten fällt es dann in farblosen gestreiften Blättchen aus; auch in Natronlauge ist es in der Kälte ohne Veränderung löslich. Beim Erhitzen bleibt es bis 250° vollkommen unverändert; weiter erhitzt bräunt es sich und schmilzt dann unter reichlicher Entwicklung von Blausäure sich vollkommen zersetzend. Mit ammoniakalischer Kupferlösung giebt das Amid im Gegensatz zu dem von Ehrenberg, Journ. f. prakt. Chem. (2) 30, 48 beschriebenen Amid der Isofulminursäure keine Doppelverbindung.

Ueber die Desoxyfulminursäure sei noch Folgendes nachgetragen.

Die Säure wird am reinsten erhalten, wenn man den bei 133° schmelzenden Ester bloss mit Wasser kocht; zwar erhält man sie auch beim Kochen mit Alkohol, doch macht sich hier schon eine weitergehende Reduction bemerkbar: es tritt Blausäure in ziemlicher Menge auf. Von dem stets in geringer Menge zurückgebildeten fulminursäuren Ammon wird sie durch Lösen in absolutem Alkohol getrennt.

Die Säure krystallisirt mit 1 Mol. Wasser in laugen, dem monosymmetrischen System angehörenden Prismen; im Gegensatz zur Fulminursäure zeichnet sie sich durch ganz besondere Krystallisationsfähigkeit aus. Das Krystallwasser giebt die Säure schon beim Stehen an der Luft und auch beim Uebergiessen mit concentrirter Salzsäure sehr leicht ab.

Beim Erhitzen der Desoxyfulminursäure resp. deren Salze mit concentrirter Salzsäure im Rohr auf 110—120° tritt vollständige Zersetzung ein unter Bildung von Kohlensäure, Chlorammon, und salzsaurem Hydroxylamin. Letzteres entsteht jedoch nicht wie bei der gleichen Zersetzung der Fulminursäure in genau 1 At. Stickstoff entsprechenden Menge; die Titration mit Jod und Magnesia ergiebt stets weniger; bei mehreren Bestimmungen schwankten die erhaltenen Werthe zwischen $\frac{1}{4}$ und $\frac{1}{2}$ der auf 1 At. Stickstoff berechneten Menge Hydroxylamin. Die hierzu benutzte Säure war vollkommen frei von Fulminursäure. Der Grund der nicht quantitativen Hydroxylaminbildung wird in der theilweisen Reduction desselben zu Ammoniak durch die bei der Zersetzung der Desoxyfulminurgruppe auftretenden überschüssigen zwei Wasserstoffatome zu suchen sein.

Versuche, die Desoxyfulminursäure durch Salpetersäure oder Jodlösung wieder in die Fulminursäure zu verwandeln, führten zu keinem Resultate.

Die Salze der Desoxyfulminursäure sind alle mehr oder weniger gefärbt. Die Alkalisalze, das Silber- und Bleisalz sind eigelb, das Kupfersalz grünschwarz, das Nickelsalz blassroth. Mit Eisenoxydsalzen geben die concentrirten Lösungen der Alkalisalze der Desoxyfulminursäure eine intensiv blauröthe Färbung; mit Eisenoxydsalzen ist die Färbung nur schwach orange. Zum Unterschiede von der Fulminursäure giebt die Desoxyfulminursäure kein schwerlösliches Kupferammonsalz. Das Silbersalz lässt sich, wenn es aus schwach saurer Lösung ausgefällt wird, ohne Zersetzung aus heissem Wasser umkrystallisiren; das aus neutralen und alkalischen Lösungen erhaltene zersetzt sich stets unter Abscheidung eines hellbraunen, pulverigen Niederschlages. Das reine Salz der Analyse unterworfen ergab:

Ber. für $C_3H_2AgN_3O_2$	Gefunden
C 16.36	16.58 pCt.
H 0.97	1.14 »
N 19.09	19.20 »

Die Fulminursäure bildet also wie Cyansäure, Cyanursäure etc. zwei Reihen Ester. Der Aethylester vom Schmelzpunkt 133° ist wegen seines leichten Ueberganges in Aldehyd und Desoxyfulminursäure als Vertreter der Sauerstoffester zu betrachten, der Aethylester

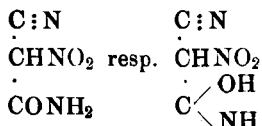
vom Schmelzpunkt 155° als Vertreter der Stickstoffester. Es ergibt sich dies auch aus den Schmelzpunkten, welche bei den Stickstoffestern stets höher liegen als bei den Sauerstoffestern und ferner aus der Bildungsweise, da die Stickstoffester immer bei höherer Temperatur entstehen.

Die Desoxyfulminursäure verhält sich zur Fulminursäure in Bezug auf die Säuregruppe genau wie Blausäure zu Cyansäure.

Von der Aufstellung einigermaassen sicherer Constitutionsformeln für Fulminur- und Desoxyfulminursäure muss vor der Hand noch abgesehen werden. Nur möge darauf hingewiesen sein, dass die von Ehrenberg (Journ. f. prakt. Chem. (2) 32, 104) für die Fulminursäure

aufgestellte Formel $\begin{matrix} \text{HN} : \text{C} - \text{O} \\ \text{HN} : \text{C} - \text{O} \end{matrix} > \text{C} : \text{N}(\text{OH})$ wohl die Bildung von ge-

naun 1 Molekül Hydroxylamin beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure, von genau 2 Molekülen Ammoniak beim Glühen mit Natronkalk und die Zersetzung durch verdünnte Mineralsäuren in Ammoniak, Oxalsäure und Kohlensäure erklärt, aber keine Rechenschaft giebt über die wichtigen Zersetzungen, welche die Fulminursäure bei der Behandlung mit Bromwasser, concentrirter Schwefelsäure und concentrirter Salpetersäure erleidet. Deshalb ist, wenn man absieht von der so wie so noch nicht genügend aufgeklärten aliphatischen Nitrogruppe, nach meinen Resultaten die von Steiner, diese Berichte IX, 784 vorge-schlagene Formel:



noch immer vorzuziehen.

415. A. T ö h l: Ueber die Chlordurolsulfonsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 15. August.)

Während durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Chlordurol, wie ich vor einiger Zeit mittheilte¹⁾, nicht eine einfache Sulfonirung möglich ist, sondern neben Chorpentamethylbenzol eine Chlortrimethylbenzolsulfonsäure erhalten wird, habe ich, nachdem sich die Anwendung der krystallisirten rauchenden Schwefelsäure von ähnlicher

¹⁾ Diese Berichte XXV, 1527.