

An Stelle von Salzsäure kann auch, jedoch nur unvortheilhaft, Schwefelsäure verwendet werden.

Zur Trennung des Disulfides vom Monosulfid, denn das Reactions-gemisch kann beide zugleich enthalten, wie aus dem Vorstehenden ersichtlich, setzt man zu dem Basengemisch eine 3procentige Lösung von Schwefelsäure in Wasser, so dass annähernd das doppelte der zur Salzbildung nöthigen Säure vorhanden ist, und erhitzt zum Sieden. Ist viel Disulfid vorhanden, so bleibt ein Theil des Sulfates ungelöst, der Rest scheidet sich beim Erkalten nahezu quantitativ ab. Das Sulfat des Monosulfides ist dagegen sehr leicht löslich.

Zum Vergleiche wurde das *m*-Amidothiophenol nach Leuckart's Methode¹⁾ dargestellt. Dieses giebt mit Bleisuperoxyd in salzsäurehaltigem Sprit nur eine unbedeutende Braungelbfärbung. Beim Kochen mit Nitrosodimethylanilinchlorhydrat in Alkohol entsteht eine intensiv grüne Lösung, beim Eingiessen in Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure schlägt die Farbe in ein prächtiges Rothblau um. Das Acetyl-*m*-amidothiophenol krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen, dünnen, fächerartig gruppirten Nadeln vom definitiven Schmp. 208°.

Steigert man bei der Darstellung des neuen Thioanilins oder des *p*-Disulfides schliesslich die Temperatur auf 190—195° und erhält dabei während 2 Stunden, so entsteht Thiodiphenylamin in grosser Menge neben einem neuen Körper, der im unreinen Zustande ein braungelbes, durch Oxydation an der Luft sich grünfärbendes Harz darstellt, durch ein complicirtes Isolirungsverfahren aber in langen gelben Nadeln erhalten werden kann. Die Untersuchung über diesen letzten Theil der Reaction zwischen Schwefel und salzsaurem Anilin, wie auch zwischen Schwefel und *o*-Toluidin habe ich bereits abgeschlossen und werde thunlichst bald darüber berichten.

520. Roland Scholl: Ueber Formylchloridoxim, das erste Einwirkungsproduct von Salzsäure auf Fulminate.

(Eingegangen am 13. October.)

Vor etwa 10 Jahren haben Carstanjen und Ehrenberg²⁾ gleichzeitig mit Steiner³⁾ die für die Constitutionserkenntniss der Fulminate grundlegende Beobachtung gemacht, dass Knallquecksilber mit concentrirter Salzsäure behandelt in Hydroxylamin und Ameisen-

1) Journ. f. prakt. Chem. 41, 197.

2) Journ. f. prakt. Chem. (2) 25, 232.

3) Diese Berichte 16, 1484 und 2420.

säure zerfällt. Diese Reaction, deren quantitativer Verlauf später von Ehrenberg¹⁾ und von Divers²⁾ näher verfolgt worden ist, hat zum Verlassen der Kekulé'schen Nitroacetonitrilformel wesentlich beigetragen, und man glaubte seit jener Zeit in ihr die erste Dauerphase der Einwirkung von Salzsäure auf Fulminate festgelegt zu haben.

Schon vor 2 Jahren habe ich gefunden, dass dies nicht der Fall ist, dass vielmehr zunächst eine ätherlösliche, prachtvoll krystallisirende Verbindung von höchst zersetzlicher Natur entsteht, welche leicht in Fulminate zurückverwandelt werden kann. Diesen Befund habe ich in meiner im Februar 1893 erschienenen Habilitationsschrift³⁾ in folgenden Worten mitgetheilt: »Wie ich a. a. O. ausführlich darlegen werde, entsteht beim Behandeln von Fulminaten mit concentrirter Salzsäure in der Kälte zunächst ein salzsaures Salz der Knallsäure von der Zusammensetzung $C_2H_2N_2O_2 \cdot 2HCl$ als sehr krystallisationsfähige, aber äusserst zersetzliche Substanz, die sich wieder in Fulminate zurückverwandeln lässt. Ihre Lösung in concentrirter Salzsäure erleidet beim Erwärmen sofort, in der Kälte langsam die oben für Knallsäure angeführte Zersetzung in Hydroxylamin und Ameisensäure.« Mit der weiteren Veröffentlichung meiner diesbezüglichen Untersuchungen glaubte ich mich um so weniger beeilen zu müssen, als bald darauf Holleman⁴⁾ in diesen Berichten in einer Arbeit: »Ueber die Structurformel der Fulminate und über das Dibromnitroacetonitril« sich über verschiedene Punkte meiner Schrift, u. a. auch über den eben erwähnten Befund in ausführlicher Weise hat vernehmen lassen.

In dem letzten mir eben zu Gesicht gekommenen Hefte von Liebig's Annalen⁵⁾ findet sich nun eine sehr interessante, inhaltsreiche Arbeit von Nef über die Knallsäure, worin derselbe, offenbar in Unkenntniss meiner Resultate, bei der Einwirkung von concentrirter Salzsäure auf Fulminate zu den nämlichen experimentellen Ergebnissen gelangt ist, wie ich vor bereits 2 Jahren. Derselbe scheint sich im Uebrigen über die einschlägige Literatur hinreichend orientirt zu haben und es dürfte ihm bei einiger Sorgfalt auch die obige leicht auffindbare Arbeit von Holleman nicht entgangen sein. Nef hat auf Grund weiterer Reactionen für das primäre Einwirkungsproduct von Salzsäure auf Fulminate, welches ich ursprünglich für ein salzsaures Salz der Knallsäure hielt, die Formel eines Monochlorformoxims (Formylchloridoxims) $Cl \cdot HC \cdot NOH$ aufgestellt und ich trete dieser recht wahrscheinlich gemachten An-

1) Journ. f. prakt. Chem. (2) 30, 38. 2) Journ. of the Chem. Soc. 45, 19.

3) »Entwicklungsgeschichte und kritisch-experimenteller Vergleich der Theorien über die Natur der sogenannten Knallsäure und ihrer Derivate« (München und Leipzig, Verlag von J. F. Lehmann). Seite 53, Anm. 1.

4) Diese Berichte 26, 1403. 5) Ann. d. Chem. 280, 303.

sicht bei. Seine analytischen Belege für die Formel bestehen indess lediglich in drei Chlorbestimmungen, deren zwei um je 2 pCt., eine um 3 pCt. von dem berechneten Werthe abweichen. Dem gegenüber glaube ich mit der Veröffentlichung der Ergebnisse meiner Untersuchung, welche die Nef'sche Publication in mancher Hinsicht, namentlich aber in der Genauigkeit der analytischen Resultate ergänzen, nicht zögern zu sollen.

Die Veranlassung zur Auffindung des Formylchloridoxims gab mir die auffallende Beobachtung, dass sich aus der Lösung, welche man durch Eintragen von Knallquecksilber in concentrirte Salzsäure erhält, durch Zusatz von Natronlauge oder Ammoniak unverändertes Knallquecksilber niederschlagen liess. Bei dem Versuche, die vermuthlich in dieser Lösung vorhandene freie Knallsäure durch Aether zu extrahiren, wurde beim Abdunsten des letzteren eine in langen Nadeln krystallisirende höchst zersetzliche Substanz von scharfem, durchdringendem Geruche erhalten, welche in wässriger Lösung mit Quecksilberchlorid und Ammoniak Knallquecksilber, mit Silbernitrat ein explosives Gemisch von Knallsilber mit Chlorsilber lieferte. Aus diesem Gemisch konnte das Chlorsilber mittels heisser, concentrirter Salpetersäure in solcher Menge isolirt werden, dass seine Entstehung nicht durch die nur sehr geringe Verunreinigung der unbeständigen ätherlöslichen Krystalle durch Quecksilberchlorid bedingt sein konnte¹⁾. Die Krystalle bestanden demnach nicht aus freier Knallsäure, sondern aus einem chlorhaltigen Derivate derselben, für welches Nef, wie erwähnt, die Constitution eines Formylchloridoxims ziemlich sicher nachweisen konnte. Da bei der grossen Unbeständigkeit des Körpers die Benutzung zeitraubender Reinigungsmethoden ausgeschlossen war, mussten die Darstellungsbedingungen so gewählt werden, dass die Beimengung anderer Substanzen ausgeschlossen wurde. Das liess sich bei Anwendung des in Lösung leicht zugänglichen Natriumfulminates als Ausgangssubstanz unschwer erreichen.

Das Knallnatrium wurde folgendermaassen erhalten: 1 Theil reines, durch Ausfällen aus der Lösung des Cyankaliumdoppelsalzes mit verdünnter Schwefelsäure erhaltenes Knallquecksilber wurde, mit 2 Theilen Wasser überschichtet, so lange mit 4procentigem Natriumamalgam in einem starken verschlossenen Cylindergefässe unter anfänglicher Kühlung mit Eiswasser geschüttelt, bis in einem Tropfen der Lösung durch Schwefelammon kein Quecksilber mehr nachweisbar war. Wurde die so erhaltene Lösung von Knallnatrium mit einer titrirten, zur völligen Zersetzung des Knallnatriums nicht hinreichenden Menge verdünnter

1) Während bekanntlich Quecksilberchlorid einer wässrigen Lösung durch Aether leicht entzogen werden kann, wird es aus concentrirter Salzsäure nur in sehr geringer Menge aufgenommen.

Salzsäure versetzt, so hatte sich Formylchloridoxim auch nicht spurenweise gebildet, beim Ausschütteln mit Aether wurde vielmehr eine Substanz erhalten, welche mit Silbernitrat ein weisses, nicht explosives, von Chlorsilber verschiedenes Silbersalz lieferte. Beim Eintragen der Knallnatriumlösung in einen starken Ueberschuss von verdünnter Salzsäure entstand zwar Formylchloridoxim neben anderen ätherlöslichen Substanzen, aber nur in geringer Menge, reichlich hingegen und sofort in reinem Zustande bei Anwendung von concentrirter Salzsäure nach folgendem Verfahren:

Man giesst 1 Theil Knallnatriumlösung unter guter Eiskühlung in 2 Theile gewöhnliche concentrirte Salzsäure (spec. Gew. 1.183 bei 15.5°), filtrirt vom ausgeschiedenen Chlornatrium rasch an der Pumpe ab und schüttelt nun im Scheidetrichter mit $\frac{1}{4}$ Volum Aether unter Kühlung am Brunnen, wodurch der Körper nahezu vollständig ausgezogen wird. Der Aether wird durch Chlorcalcium getrocknet und auf einer grossen, flachen Urnschale durch einen kräftigen trockenen Luftstrom rasch abgeblasen. Das in prachtvollen langen Nadeln auskrystallisirende Formylchloridoxim wird rasch auf porösem Thon mit tiefsiedendem Petroläther, worin es nahezu unlöslich, gewaschen und in einem zum Schutz gegen Feuchtigkeit gut verschlossenen Kölbchen bei 0° aufbewahrt¹⁾. Auch so hält es sich indessen selten länger als $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Stunde. Es beginnt klebrig zu werden und zersetzt sich nun, indem der Stopfen des Kölbchens herausgeschleudert wird, unter starker Temperatursteigerung, plötzlicher Entwicklung salzsaurer Dämpfe und Hinterlassung eines aufgeblähten weissen Rückstandes, der nach seinen Reactionen wohl im Wesentlichen aus salzsaurem Hydroxylamin besteht. Bisweilen tritt, namentlich wenn die eben aus der ätherischen Lösung auskrystallisirte Substanz eine bläuliche Färbung zeigt, diese Zersetzung, wenn nicht sofort mit Petroläther gewaschen wird, schon nach 2 bis 3 Minuten ein.

Von einem Abwägen des Körpers in Substanz, zum Zwecke der Analyse, wurde daher Abstand genommen und sein Gewicht durch Eintragen in eine abgewogene Menge Wasser und Wiederwägen der erhaltenen Lösung ermittelt. Die Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff wurde so mit einer wässrigen Lösung im Porzellanschiffchen ausgeführt und die zur Lösung benutzte Wassermenge von der gefundenen in Abzug gebracht. Für die Stickstoffbestimmung

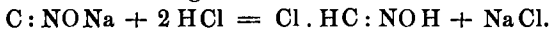
¹⁾ Die Ausbeuten an reiner Substanz sind gering und betragen wegen der grossen Flüchtigkeit des Körpers aus circa 10 g Knallquecksilber selten mehr als 0.5 g. Nef giebt für sein Verfahren (Abdestilliren des Aethers bis auf $\frac{1}{3}$ des ursprünglichen Volums, Weiterconcentriren bei vermindertem Drucke und schliesslich rasches Verdunsten im Vacuum-Exsiccator, Arbeiten bei möglichst kalter Wintertemperatur) keine Ausbeuten an.

nach Dumas wurde eine beliebige Menge einer ebenso bereiteten, ihrem Procentgehalte nach also bekannten wässrigen Lösung in ein kleines Glaskügelchen mit langem capillaren Ansatzrohr eingefüllt und das Gewicht der angewandten Substanz aus dem der eingefüllten Lösung berechnet. Zum Füllen wurde das Capillarkügelchen unter einer Vacuumglocke mit der capillaren Oeffnung in die Lösung hineingestellt, nun evacuirt bis keine Luftblasen aus der capillaren Oeffnung mehr austraten und durch darauf folgendes Oeffnen des Lufthahnes die Lösung in das Kügelchen hineingedrückt. Das Chlor wurde gleichfalls in wässriger Lösung durch directes Ausfällen mit Silbernitrat bestimmt.

Analyse: Ber. für Cl. HC : NOH.

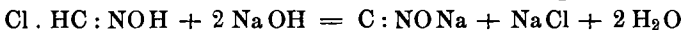
Procente: C 15.09, H 2.52, N 17.61, Cl 44.65.
 Gef. » » 14.27, 14.39, » 2.90, 3.02, » 16.15, 16.19, » 44.40.

Die neue Substanz entspricht also in ihrer Zusammensetzung einem Formylchloridoxim und ist aus Knallnatrium (Carbyloximnatrium) entstanden nach der Gleichung:



Dass die gefundenen Zahlen namentlich im Stickstoffgehalte von den berechneten etwas abweichen, kann bei der indirecten Bestimmungsweise, der nothwendigen Verdünnung der zur Analyse benutzten wässrigen Lösungen und der grossen Flüchtigkeit der Substanz nicht auffallend sein. Die sich aus der Analyse ergebende Formel wurde überdies durch die Rückverwandlung des Körpers in Knallquecksilber bestätigt.

Ueberführung von Formylchloridoxim in Knallquecksilber. Es konnten nämlich die Bedingungen festgestellt werden, unter welchen sich die Rückverwandlung in Knallquecksilber nahezu quantitativ vollzieht. Eine beliebige, ihrem Gewichte nach abschätzbare Menge Formylchloridoxim wird unter guter Eiskühlung und stetem Umschütteln langsam in eine abgewogene Menge eiskalter, doppelt normaler Natronlauge eingetragen, welche etwa doppelt so viel Natron enthält, als sich für die vollständige Umsetzung in Natriumfulminat und Chlornatrium nach der Gleichung:



berechnet und nun durch Zurückwägen der so erhaltenen gelblichen Lösung von Knallnatrium das Gewicht des angewandten Formylchloridoxims genau bestimmt. Da Knallquecksilber auch in kaltem Wasser etwas löslich ist, wird diese Lösung von Knallnatrium, um die Wassermenge nicht zu vergrössern, mit einer dem Natron entsprechenden Menge Quecksilberchlorid in ätherischer Lösung 10 Minuten lang durchgeschüttelt, der Aether durch Abpipettiren und Einstellen in heisses Wasser entfernt und der Niederschlag, welcher aus einem Gemisch von Knallquecksilber und Quecksilberoxyd be-

steht, gerade bis zur Lösung des letzteren tropfenweise mit einem Gemisch von concentrirter Salpetersäure mit 2 Vol. Wasser versetzt. Das erhaltene Knallquecksilber wird auf einem kleinen, bei 100° getrockneten und gewogenen Filterchen gesammelt, ein Mal mit Wasser gewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen. Aus 0.1900 g Formylchloridoxim wurden so 0.2932 g Knallquecksilber erhalten, d. h. 86.4 pCt. der nach der Formulirung $2\text{HCl} \cdot \text{C} : \text{NOH} \rightarrow (\text{C} : \text{NO})_2\text{Hg}$ berechneten Menge. Die Identität des so dargestellten weissen explosiven Salzes mit Knallquecksilber wurde ausser durch den mikroskopischen Vergleich erwiesen

1. durch die Analyse:

Ber. für Knallquecksilber, $(\text{C} : \text{NO})_2\text{Hg}$.

Procente: Hg 70.42.

Gef. » » 70.05.

2. durch Umwandlung in Formylchloridoxim. 0.017 g des Salzes wurden in einem Glühröhrchen unter Kühlung in concentrirter Salzsäure gelöst, wobei eine geringe Trübung von Calomel entsteht, die Lösung mit Aether geschüttelt, letzterer mit Kapillarpipette in ein zweites Röhrchen übergeführt und hier mit einem Stückchen Chlorcalcium getrocknet. Auf dem Uhrglas verdunstet, hinterlässt der Aether prächtige Kryställchen, die alle Eigenschaften des Formylchloridoxims zeigten¹⁾.

Eigenschaften und Verhalten des Formylchloridoxims. Das Formylchloridoxim ist eine äusserst flüchtige Substanz und kann bisweilen als Sublimat an den kälteren Gefässwandungen erhalten werden. Es hat einen scharfen, stechenden Geruch und ist offenbar giftig, denn es bewirkt, längere Zeit eingeathmet, Uebelsein, Leibschmerzen und andauernden Blutandrang nach dem Kopfe. Dasselbe ist, wie bereits erwähnt, zwar nicht explosiv, aber von äusserst zersetzlicher Natur. Beim vorsichtigen Erwärmen auf dem Uhrglase durch den darunter gehaltenen Finger kann es mitunter ohne Zersetzung zum Schmelzen gebracht werden und erstarrt dann bei rascher Wegnahme des Fingers, besonders beim Abkühlen auf 0°, sofort wieder. Bei längerem und stärkerem Erwärmen dagegen tritt plötzliche Zersetzung ein. Es verbrennt mit deutlich pürsichblüthrother, offenbar von Cyan herrührender, Färbung der Flamme.

In Petroläther ist das Formylchloridoxim nahezu unlöslich, in Schwefelkohlenstoff ziemlich schwer, in den übrigen organischen Solventien und in Wasser sehr leicht löslich. Diese Lösungsmittel beeinflussen seine Beständigkeit in wechselndem Sinne. In Amylbenzoat und in *m*-Xylol, welche beiden ursprünglich als Lösungsmittel zum Abwägen des Körpers für die Analyse benutzt werden

¹⁾ Kann als scharfe Reaction auf Fulminate benutzt werden.

sollten, tritt bei gewöhnlicher Temperatur schon innerhalb 5 Minuten unter starker Bildung salzsaurer Nebel Zersetzung ein. Reiner, wasserfreier Gährungsamylalkohol löst das Formylchloridoxim völlig klar auf. Nach wenigen Minuten tritt aber fast plötzlich unter Gestehen der ganzen Masse Ausscheidung eines festen Körpers ein (0.1984 g aus 0.3078 g Oxim), der sich durch Reactionen und

Analyse: Ber. für $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$.

Procente: Cl 51.0

Gef. » » 50.6

als salzsaures Hydroxylamin erwies. In trockenem, über Chlorcalcium befindlichem Aether lässt sich das Formylchloridoxim dagegen längere Zeit, bei Temperaturen unter 10^0 nach meinen Erfahrungen bis 3 Wochen lang ohne bedeutende Zersetzung aufbewahren und krystallisirt nach dieser Zeit unverändert wieder aus, während es in feuchtem Aether nur 2 bis 3 Tage haltbar ist. Wasser scheint demnach die Zersetzung zu befördern. Nach kurzem Stehen einer frisch bereiteten wässrigen Lösung im überdeckten Bechergläschen tritt deutlich wahrnehmbar und sich allmählich verstärkend ein Geruch nach Blausäure auf, was ich seinerzeit für die Folge beginnender Zersetzung hielt. Nef hält diesen Geruch für den der freien Knallsäure, eine Annahme, der nicht beizupflichten ich keine Ursache habe.

Das Verhalten des Formylchloridoxims gegen concentrirte Salzsäure entspricht, wie zu erwarten, dem des Knallquecksilbers. Nach 1stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur enthält die Lösung salzsaures Hydroxylamin und giebt an Aether keine Krystalle mehr ab. Dass die Bildung von salzsaurem Hydroxylamin hierbei in quantitativem Sinne verläuft, wurde durch einen Versuch zahlenmässig festgestellt. Das Oxim wurde in ein gewogenes Gemisch gleicher Volume gewöhnlicher concentrirter Salzsäure und Wasser eingetragen und sein Gewicht durch Wiederwägen der Lösung bestimmt. Nachdem letztere auf dem Wasserbade zum grössten Theile eingedampft, wurde im Vacuum über gebranntem Kalk bis zu constantem Gewicht getrocknet. Aus 0.1317 g Formylchloridoxim waren 0.1215 g nahezu reines, salzsaures Hydroxylamin entstanden statt der berechneten 0.1151 g. Das Zuviel im Befunde dürfte daher rühren, dass beim Bereiten der Lösung aus der bereits gewogenen, ziemlich concentrirten Salzsäure Chlorwasserstoff entwich und daher ein zu kleines Gewicht Substanz in Rechnung gebracht worden war. Dem erhaltenen salzsauren Hydroxylamin waren nur Spuren von Chlorammon beigemischt, welche in alkoholischer Lösung mit alkoholischem Platinchlorid versetzt, 0.0074 g Platinsalmiak lieferten, während Oxalsäure auch nicht in Spuren nachgewiesen werden konnte.

Zürich, Chem.-analyt. Laboratorium des Polytechnicums.