

betreffenden Temperatur. D ist die auf Sauerstoff bezogene Dampfdichte:

Versuchstemperatur (Heizdampf)		P	D (O ₂ = 1)	Molekelgew. (O ₂ = 32)
Diphenylamin . . .	310 ^o	42.6	7.44	237.9
Amylbenzoat	262 ^o	15.0	7.50	240.1
Chinolin	236 ^o	9.4	7.66	245.2
Aethylbenzoat . . .	212 ^o	4.2	7.80	249.6
Dimethylanilin . . .	193 ^o	2.1	7.85	251.1

Schon aus dieser Tabelle erkennt man, wie langsam die Dampfdichte bei Herabsetzung der Temperatur ansteigt, da eben die Assymptote in der Nähe ist. Viel deutlicher kommt dies noch zum Ausdruck, wenn man die für ein und dieselbe Temperatur bei verschiedenen Drucken gefundenen Zahlen betrachtet, deren Reichhaltigkeit aber eine Wiedergabe an dieser Stelle nicht gestattet.

Das ausgedehnte Zahlenmaterial, welches uns zu unseren Schlüssen geführt hat, und die graphische Darstellung unserer Beobachtungen soll mit der genauen Beschreibung der angewandten Versuchsanordnung demnächst in den Wiener Monatsheften gegeben werden.

Wien. II. chem. Universitäts-Laboratorium.

6. Roland Scholl und F. Kacer: Die Beziehungen der Knallsäure zur Isocyansäure und die Bildung von Phenylurethan aus Phenol und Knallquecksilber.

(Eingegangen am 21. December.)

Durch die Feststellung der Zusammensetzung des Knallsilbers durch Liebig und Gay-Lussac¹⁾ und den von Liebig²⁾ durchgeführten Vergleich desselben mit dem 1822 von Wöhler entdeckten Silbercyanate, ist der bis zum Jahre 1824 gültige Lehrsatz, dass Gleichheit der qualitativen und quantitativen Zusammensetzung zweier Körper auch die Gleichheit ihrer Eigenschaften bedinge, umgestossen und die so folgenreiche Erkenntniss von den Isomerieerscheinungen eingeleitet worden. Es ist ein merkwürdiges Zusammentreffen, dass gerade bei diesem ersten Isomeriefalle der ursprünglich nur in der gleichen empirischen Zusammensetzung beruhende Zusammenhang sich bald darauf auch in den genetischen Beziehungen wieder

¹⁾ Ann. chim. phys. [2] 25, 285.

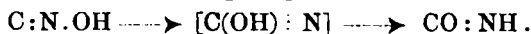
²⁾ Ebenda [2] 33, 207; vergl. auch Ann. d. Chem. 50, 430.

gefunden hat. Die 1848 von Gladstone aufgefundenen Thatsache¹⁾, dass eine wässrige Lösung von Kupferammoniumfulminat mit Schwefelwasserstoff Harnstoff und Rhodanwasserstoff liefert, konnte im Hinblick auf Wöhler's Synthese des Harnstoffs aus cyansaurem Ammonium nur in diesem Sinne gedeutet werden.

1856 hat dann Schischkow bei der Einwirkung siedender Lösungen von Alkalihaloïden auf Knallquecksilber, neben Fulminsäure, Isocyansäure²⁾, bei der Einwirkung siedender Kalilauge Kaliumcyanat³⁾ bzw. deren hydrolytische Spaltproducte, Kohlendioxyd und Ammoniak, aufgefunden. Steiner hat aus Knallquecksilber und Ammoniak Harnstoff und Guanidin, aus Knallquecksilber und Anilin Monophenylharnstoff und Diphenylguanidin erhalten⁴⁾.

Der directe experimentelle Beweis für die Annahme der Zwischenbildung von Isocyansäure bei diesen Reactionen ist aber erst 1890 durch die Darstellung der Isocyansäure an Reactionsfähigkeit ebenbürtigen Acetylisocyansäure aus Knallquecksilber und Acetylchlorid erbracht worden⁵⁾. Diesem Beweise hat N e f⁶⁾ vor wenigen Jahren durch die Darstellung der Aethyläther der Isocyansäure und Isocyanursäure aus Knallsilber und Aethyljodid einen neuen hinzugefügt, ohne freilich die Mittheilung von Belegen für nöthig zu halten.

Auf eine Erklärung für die Bildung von Isocyansäure bei Fulminatreactionen habe ich schon vor 9 Jahren gelegentlich des Hinweises auf die Möglichkeit und die Vortheile der Carbyloximformel für Knallsäure aufmerksam gemacht⁷⁾. Sie bestand in der Annahme einer Beckmann'schen Umlagerung:



Diese Umlagerung der Oxime in die zugehörigen Säureamide beruht bekanntlich auf einem Austausch des Oximhydroxyls oder seines Vertreters gegen den räumlich benachbarten der beiden Substituenten des mit der Oximidogruppe verbundenen Kohlenstoffatoms. Trägt dieses Kohlenstoffatom, wie beim Carbyloxim, C:N.OH, überhaupt keinen weiteren Substituenten, dann stellt sich die Umlagerung als ein einfacher Platzwechsel des Hydroxyls vom Stickstoff zum Kohlenstoff dar und wird sich dementsprechend mit ganz besonderer Leichtigkeit vollziehen.

In einigen Fällen ist der vordem unvermittelte Uebergang aus der Fulminat- in die Cyanat-Reihe durch die Auffindung von mehr oder weniger unbeständigen Zwischengliedern unterbrochen worden. Bei der Einwirkung von Säuren auf Fulminate entstehen wohl all-

¹⁾ Ann. d. Chem. 66, 1.

²⁾ Ebenda 101, 213 und Suppl. 1, 112.

³⁾ Journ. für prakt. Chem. 66, 367.

⁴⁾ Diese Berichte 7, 1244; 8, 518.

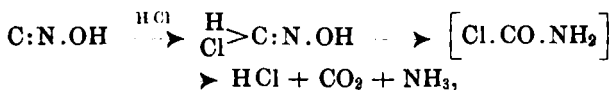
⁵⁾ R. Scholl, ebenda 23, 3509.

⁶⁾ Ann. d. Chem. 280, 338.

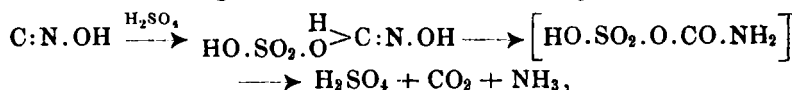
⁷⁾ Diese Berichte 23, 3508; 24, 581.

gemein zunächst Additionsproducte der Säuren mit Carbyloxim, an welchen sich dann erst gleichzeitig mit der normalen Spaltung in Hydroxylamin und Ameisensäure die Umlagerung in Säureamide vollzieht.

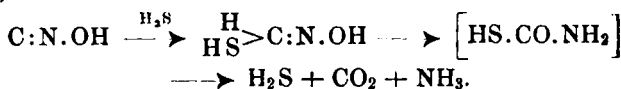
Bei der Einwirkung von Salzsäure auf Knallquecksilber ist dieses Zwischenglied das Monochlorformaldoxim:



bei der Einwirkung von Schwefelsäure das »Formylsulfatoxim«¹⁾:



bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff die Thioformhydroxamsäure¹⁾:



Die im letzten Beispiel neben den angeführten Zersetzungsproducten aufgefundene Rhodanwasserstoffsäure²⁾ muss ihre Bildung einer Nitrilspaltung der Hydroxamsäure verdanken:



Die Beziehungen der Knallsäure zur Isocyansäure erscheinen nunmehr, sowohl was die Thatsachen, als auch deren Erklärung betrifft, auf fester Grundlage beruhend. Die im Folgenden mitgetheilte Reaction der Bildung von Phenylurethan aus Phenol und Knallquecksilber ist ein neuer experimenteller Beleg auf diesem Gebiete und zugleich das erste Beispiel einer Verknüpfung der Fulminat- mit der Urethan-Gruppe.

Die Einwirkung von Phenol auf Knallquecksilber.

In 200 g Phenol, die im Oelbade auf 150—160° erhitzt waren, wurden unter weiterer Einhaltung dieser Temperatur 65 g alkoholflechtes Knallquecksilber in Antheilen von etwa 2 g langsam eingetragen. Dieser Vorgang ist von heftigem Zischen, aber keiner Explosion, begleitet; gleich darauf stellt sich lebhaft Gasentwicklung ein. Nach Beendigung der Reaction wurde der Kolbeninhalt unter 100° abgekühlt, mit verdünnter Salzsäure versetzt und das Phenol im Dampfstrom abgetrieben.

¹⁾ Nef, Ann. d. Chem. 280, 316.

²⁾ Steiner, diese Berichte 8, 1178. Kekulé, Ann. d. Chem. 101, 213.

Beim Erkalten findet sich am Boden des Kolbens ein zähes, nach einiger Zeit spröde werdendes, braunes Harz, von Quecksilbertropfchen durchsetzt, darüber eine wässrige Lösung, die bald flimmernde Kryställchen absetzt. Diese wird sammt den Krystallen abgegossen, mit etwas Thierkohle gekocht und heiss filtrirt. Beim Abkühlen scheiden sich feine, weisse Blättchen aus (im besten Falle 2 g), die nach mehrmaligem Umkrystallisiren den Schmp. 141° zeigen.

$C_7H_7NO_2$. Ber. C 61.31, H 5.11, N 10.22.

Gef. » 61.62, » 5.20, » 10.34.

Durch die weitere Untersuchung wurde der Körper als das bereits bekannte Phenylurethan, $CO < \begin{matrix} NH_2 \\ O \\ C_6H_5 \end{matrix}$, vom Schmp. 141° erkannt. Er wurde mit der 12-fachen Menge Schwefelsäure (1:1) am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt; nach 3 Stunden war er völlig verschwunden und an seiner Stelle wurden in dem erkalteten Rückstande Phenol und Ammoniak gefunden. Durch zweistündiges Erhitzen mit 10 Theilen concentrirtem Ammoniak im Rohr auf 140° wurde er in Harnstoff und Phenol verwandelt. Letzteres wurde dem braunen Rohrinhalte durch Aether entzogen und am Geruche und den Reactionen mit Eisenchlorid und Bromwasser als solches erkannt; die wässrige Lösung wurde nach dem Entfärben mit Thierkohle eingedampft und der Harnstoff durch Fällen seines schwerlöslichen Oxalates und Nitrates nachgewiesen.

Karlsruhe. Chemisches Laboratorium der Techn. Hochschule.

7. William A. Noyes: Ueber die Camphersäure; Synthese des 2.3.3-Trimethylcyclopentanons, eines Campher-Derivats.

(Eingegangen am 8. Januar.)

In der letzten Mittheilung¹⁾ ist die Vorarbeit zur Synthese des 2.3.3-Trimethylcyclopentanons beschrieben worden. Diese Synthese ist jetzt vollständig durchgeführt worden.

Wenn man eine Mischung von natriummethylmalonsaurem Aethyl und γ -bromisocaprinsaurem Aethyl in absolutem Aethylalkohol auf dem Wasserbad erhitzt, so werden etwa 6 pCt. von einem Ester, der bei $170-180^{\circ}$ (13—15 mm) siedet, gebildet. Die Menge dieses Esters war für eine vollständige Reinigung zu klein, und die Analyse hat Zahlen gegeben, welche nur annähernd mit der erwarteten Zusammensetzung übereinstimmen.

¹⁾ Diese Berichte 32, 2289.