

Quecksilber und entsprechenden Mengen Paraldehyd und Salpetersäure in der Mutterlauge sich weder Oxalsäure, noch Glykolsäure nachweisen liess, die bei der complicirteren Reaction des Alkohols sich darin vorfinden¹⁾. Es wurden aber kleine Mengen einer Substanz aus der sodaalkalischen Lösung ausgeäthert, die nach dem Verdunsten des Aethers als weisse Nadeln anscheinend rein zurückbleiben vom Schmp. 120°. Die Substanz ist frei von Stickstoff. Nach ihrer Verseifung mit alkoholischem Kali befindet sich eine Säure in Lösung, deren Calciumsalz in Essigsäure löslich ist. Weitere Forschungen gestattete die geringe Menge nicht. Die Untersuchung der flüchtigen Producte aus der Condensationsvorlage ergab Ameisensäure neben Essigsäure und Salpetrigsäure. Der Auszug der alkalischen Lösung mit Aether enthielt nichts.

Karlsruhe i. B., chemisches Institut der technischen Hochschule.

233. Lothar Wöhler: Die Molekulargrösse der Knallsäure. [Eingeg. am 20. März 1905; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Diels.]

Durch die Arbeiten²⁾ von Steiner, Carstaujen und Ehrenberg, Divers und Kawakita, Scholl und Nef ist es zweifellos geworden, dass der lang umstrittenen Knallsäure die Formel $(\text{CNOH})_x$ zukommt. Ist nun auch die monocarbene Formel CNOH durch neuere Arbeiten von Ne³⁾ und R. Scholl⁴⁾ recht gestützt, so ist doch auch nicht zu leugnen, dass die synthetischen Versuche von L. Wöhler und Theodorovits — s. die voranstehende Abhandlung — mehrder früher allgemein anerkannten⁵⁾ dicarbonen Formel Steiner's, $\text{C}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{H}_2$, entsprechen. Gegen die zweibasische Formel stehen folgende Gründe:

1. »Es giebt keine sauren knallsauren Salze⁶⁾«. Dasselbe Verhalten indessen zeigt auch die zweibasische Dithionsäure, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$, und die wahrscheinlich ebenfalls zweibasische Hydroschwefligsäure, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ⁷⁾.

¹⁾ Cloëz, Jahresber. 1852, 496.

²⁾ Literatur s. bei R. Scholl: Entwicklungsgeschichte und kritisch experimenteller Vergleich der Theorien über die Natur der sogenannten Knallsäure und ihrer Derivate. (Habilitation. 1893 Zürich).

³⁾ Ann. d. Chem. 280, 303 [1894].

⁴⁾ Diese Berichte 23, 3509 [1890]; 28, 2816 [1894]; 32, 3492 [1899] u. 34, 1442 [1901]

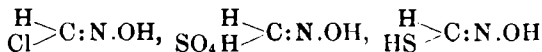
⁵⁾ R. Scholl, Entwicklungsgesch. S. 65 u. Beilstein, I, 1456.

⁶⁾ Nef, loc. cit.

⁷⁾ Bernthsen, diese Berichte 38, 1056 [1905].

2. »Es bildet sich bei der Zersetzung der Fulminate mit Salzsäure nicht Oxalsäure, sondern Ameisensäure.« Indessen ist leichte Spaltung zwischen zwei ungesättigten Kohlenstoffatomen einer explosiven Verbindung nicht abnorm, und Knallsäurederivate, wie das Dibromglyoximhyperoxyd, geben bei der Oxydation in der That Oxalsäure¹⁾.

3. »Die Bildung des Formylchloridoxims aus Knallquecksilber und Salzsäure bei 0° nach R. Scholl²⁾ und ihre quantitative Wiederüberführung in Knallquecksilber, sowie der analoge Vorgang der Bildung von Formylsulfatoxim und Thioameisenhydroxamsäure.« Die für diese Substanzen von Nef³⁾ angenommenen Formeln:



sind mangels einer Molekulargewichtsbestimmung der schon bei 0° zersetzlichen Substanzen unbewiesen, die der zwei letzten mangels Analyse ganz hypothetisch. Der Ueberführung des Monochlorformoxims mit Anilin in Phenylisuretine, $\text{C}_6\text{H}_5 . \text{N} : \text{CH} . \text{NH} . \text{OH}$, nach Nef kann sehr wohl eine Spaltung des unbeständigen dicarbonen Moleküls vorangegangen sein, und Scholl nahm in der That dafür früher die doppelte Formel an.

4. Derselbe Einwand gilt der Bildung von Isocyansäurederivaten aus Knallquecksilber mit Säurechloriden nach Scholl und der Aldoximsynthese aus Quecksilber-Fulminat und Phenolen oder Kohlenwasserstoffen. Auch hier könnte, insbesondere bei Gegenwart von viel Aluminiumchlorid⁴⁾, zuvor eine Spaltung der Knallsäuremolekel eintreten.

5. Allein beweisend für die monocarbene Formel sind die Synthesen von Fulminat aus monocarbonen Substanzen, wofern eine Verkettung von Kohlenstoff ausgeschlossen ist, und es liegen deren drei vor, von Nef⁵⁾, von L. W. Jones⁶⁾ und von Biddle⁷⁾.

Nef erhielt Quecksilber-Fulminat aus Natriumnitromethan und Sublimat in eiskalter, wässriger Lösung, wahrscheinlich infolge Wasserabspaltung aus primärem Nitromethanquecksilber. Da jedoch bei dieser, im Gegensatz zur Darstellung aus Alkohol mit concentrirter Salpetersäure, glatt und still verlaufenden Reaction immer nur 1 g anstatt der theoretisch zu erwartenden 20 g Knallquecksilber neben grossen Mengen eines anderen basischen Quecksilbersalzes als wesentlichem Hauptproduct entstehen, so wurde der Verdacht rege, dass das halbe Molekül

¹⁾ Scholl, Entwicklungsgeschichte S. 68. ²⁾ loc. cit. 53.

³⁾ Ann. d. Chem. 280, 309 u. 315.

⁴⁾ V. Meyer und L. Wöhler, diese Berichte 29, 2572 [1896].

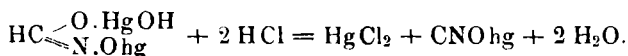
⁵⁾ loc. cit. 276.

⁶⁾ Amer. chem. Journ. 20, 27 [1897].

⁷⁾ Ann. d. Chem. 310, 19 [1900].

Krystalläthylalkohol des Natriumnitromethans, das im Exsiccator nicht entfernbar ist, die Ursache der Synthese sei. Der Versuch, nach Nef's Vorschrift, aber mit Nitromethannatrium (10 g) aus Natrium-methylat angestellt, also frei von Aethylalkohol, ergab mir indessen auch quantitativ dasselbe merkwürdige Resultat.

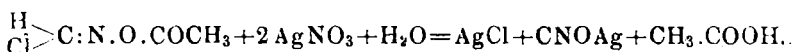
Allerdings hat Jones das Hauptproduct der Reaction, das basische Quecksilbersalz, mit verdünnter Salzsäure quantitativ in Knallquecksilber überzuführen vermocht, auch die Gleichung dafür angegeben:



Ich habe indessen dieses für vorliegende Frage sehr wichtige Resultat trotz verschiedenst variirter Versuche nicht reproduciren können.

Genau nach Vorschrift wurden 10.4 g Nitromethannatrium in 100 ccm Wasser von 0° mit 15.1 g Sublimat in 400 ccm Wasser von 0° gemischt und nach etwa 2 Stunden bei 0° und 24 Stunden bei 20° decantirt, der Rückstand mit 600 ccm Wasser ausgekocht und die Lösung des entstandenen geringen Quantum Fulminat von der grossen Menge des basischen Quecksilbersalzes abgenutscht. Das Letztere wurde auf einem Thonteller abgepresst (Vorsicht! explosiv) und über Schwefelsäure getrocknet. 10 g des gelben Salzes wurden mit Wasser fein zerrieben und mit der berechneten Menge verdünnter Salzsäure (= 5.10 g 38-procentiger Säure) bis zum Sieden erhitzt. Das gelbe Salz verschwindet, und es bleibt ein graugelber Rückstand, ein Gemisch von etwas unzersetztem Salz mit metallischem Quecksilber. In Cyankalium ist er theilweise löslich — das gelbe basische Salz löst sich darin auf —, mit Salpetersäure fällt daraus aber nichts aus im Gegensatz zu dem ebenfalls in Cyankalium löslichen Knallquecksilber. Unter dem Mikroskop erscheint er amorph. Dasselbe Resultat wurde erzielt, ob die Salzsäuremenge zur kalten oder kochenden Suspension gefügt wurde, ob sie als $\frac{2}{1}$ -n.- oder als $\frac{10}{1}$ -n.-Säure angewandt wurde, ob nur die Hälfte der Säure benutzt wurde, um eine Einwirkung von Salzsäure auf Fulminat sicher auszuschliessen, oder ob aus gleichem Grunde ein starkes Sieden der Flüssigkeit ängstlich vermieden wurde. Auch die Zersetzung mit der dem Fulminat unschädlichen Salpetersäure — 26 ccm $\frac{2}{1}$ -n. auf 10 g Salz — gab kein Knallquecksilber.

Endlich wurde die Synthese des Silber-Fulminats nach Biddle aus Acetylformylchloridoxim und Silbernitrat auf ihren glatten Verlauf geprüft:



Es wurden 3.9 g reine aus Essigester umkrystallisirte Formhydroxamsäurekrystalle¹⁾ mit 10.9 g frisch destillirtem Essigsäureanhydrid versetzt, und nach 40 Stunden bei 16 mm Druck die Essigsäure bei 35° abdestillirt, der Rückstand, das Acetat, mit 11 g Phosphorpentachlorid unter Eiskühlung versetzt, nach 20 Minuten auf Eis gegossen, mit Aether das Acetylformyl-

¹⁾ Jones, Amer. chem. Journ. 20, 27 [1898].

chlorid extrahirt, durch Kalk die eiskalte Lösung neutralisirt und mit eiskalter Natriumbicarbonatlösung gewaschen. Die filtrirte Aetherlösung wurde mit Chlorcalcium getrocknet, der Aether im Vacuum verdunstet. Der Rückstand wurde mit 30 g Silbernitrat in concentrirter Lösung bei 0° 5 Stunden digerirt, die kalte Lösung abfiltrirt, der Niederschlag — meist Chlorsilber — kalt gewaschen, zwei Mal mit siedendem Wasser ausgeschüttelt und heiss filtrirt. Das erwartete Knallsilber fiel aber beim Erkalten nicht aus. Der Versuch wurde noch einmal mit gleichem Resultat wiederholt.

Da Biddle 0.3—0.4 g Fulminat aus 3.1 g Formhydroxamsäure erhielt, auch eine Silberbestimmung des Fulminats angiebt, so müssen hier wie bei Jones' Synthese Bedingungen geherrscht haben, die bestimmd für das Gelingen sind, die aber nicht erwähnt werden.

Als zweifellos kann allein die Nef'sche Synthese aus Nitromethan gelten, und in ihr liegt der Beweis für die monocarbone Formel der Knallsäure, will man nicht in Anbetracht der auffallend geringen Menge entstehenden Fulminats eine als Nebenreaction verlaufende Kohlenstoffsynthese annehmen, wie sie allerdings grade in der Knallsäurereihe Analogien hat¹⁾ und nicht ausgeschlossen wäre.

Sowohl die monocarbone als die dicarbone Formel vermögen im wesentlichen die Eigenschaften der Knallsäure zu erklären. Giebt man der Steiner'schen, $C(:N.OH):C:N.OH$, den Vorzug, so wird man sich mit der Nef'schen Synthese aus Nitromethan abfinden müssen; bevorzugt man die monocarbone Formel, $CNOH$, so wird man eine Deutung dafür zu suchen haben, dass nur dicarbonide Substanzen Knallquecksilber erzeugen, weder mono- noch tri-carbonide. Die sicherste Entscheidung zwischen beiden Formeln giebt natürlich nur die Molekulargewichtsbestimmung einer reinen Substanz, welche aus Quecksilber-Fulminat entsteht und in Knallquecksilber leicht wieder übergeht, also die Knallsäuregruppe enthält. Die einzige, in reinem Zustande bisher erhaltene Substanz, abgesehen von Salzen, die diesen Anforderungen entspricht, das Monochlorformoxim, ist zu zersetzlich und flüchtig, um eine Molekulargewichtsbestimmung zu gestatten. Von einfachen Salzen sind rein, ausser dem Quecksilbersalz, nur das Silber- und Natrium-Salz bekannt. Das Quecksilbersalz ist zwar in heissem Alkohol genügend löslich, giebt aber als Salz eines zweiwerthigen Metalls bei der Siedepunktsbestimmung keinen Anschluss über die Werthigkeit der Säure, und Natrium-Fulminat zersetzt sich beim Erhitzen zu leicht. Für die Bestimmung des Molekulargewichts durch Gefrierpunktsniedrigung in Wasser scheiden mangels genügender Löslichkeit Silber- und Quecksilber-Salz aus, sodass nurmehr das Natriumsalz bleibt.

¹⁾ Scholl, Entwicklungsgeschichte, S. 67.

Es wird gewonnen aus Quecksilber-Fulminat und Natriumamalgam; Ehrenberg¹⁾ hat es rein erhalten, von der Formel $C_2N_2O_2Na_2 + 2H_2O$, durch Verdunsten der wässrigen Lösung über Kalk und Schwefelsäure. Wasserfrei wird es bei langem Stehen über concentrirter Schwefelsäure. Diese Darstellung durch Verdunstenlassen der Mutterlauge im Exsiccator bei niedriger Temperatur ist sehr zeitraubend, nach Ehrenberg auch zuweilen mit heftigen Selbstexplosionen des Salzes unter Zertrümmerung des Exsiccators verbunden in Folge Selbstersetzung des wasserhaltigen Productes, und es muss sehr schwierig sein, dabei überhaupt ein reines Product zu erhalten, wie ja auch vier Jahre vorher Carstanjen und Ehrenberg²⁾ die Reindarstellung auf diesem Wege nicht geglückt ist. Das wasserhaltige Fulminat ist sehr empfindlich gegen Kohlendioxyd, und die Lösung wird bei Zimmertemperatur schon nach einer Stunde in Folge Zersetzung gelb. Da ein Ueberschuss von Natriumamalgam, wegen der Einwirkung eines Theils auf Wasser, angewandt werden muss, so hinterbleiben die leicht löslichen Krystalle in concentrirter Natronlauge, die mit Alkohol zu entfernen ist, und es muss daher Bildung von alkoholunlöslichem Carbonat absolut vermieden werden. Ausserdem kann die Ausbeute an Krystallen in Folge ihrer grossen Löslichkeit in Wasser nur gering sein. Bei einem Vorversuch erhielt ich nur gelbe unreine Krusten. Diese Schwierigkeiten wurden von mir durch den einfachen Kunstgriff umgangen, das Natriumamalgam unter absolutem Alkohol (anstatt in Wasser) auf Knallquecksilber einwirken zu lassen, wobei man in wenigen Stunden beliebige Mengen rein weissen, wasserfreien Natrium-Fulminats in theoretischer Ausbeute erhalten kann.

Blankes achtprocentiges Natriumamalgam wird in gehörigem Ueberschuss zu je 2 g Knallquecksilber unter absolutem Alkohol — etwa 40 ccm — in ein mit Natronkalkrohr verstöpseltes Kölbchen gegeben und bei mässig starker Schüttelbewegung auf einer Schüttelmaschine, um nicht bei einer Explosion gefährdet zu sein, $\frac{1}{2}$ —1 Stunde erhalten. Zunächst verschwindet unter schwacher Selbsterwärmung das unlösliche Quecksilber-Fulminat durch Bildung eines alkohollöslichen Natriumquecksilbersalzes, und erst bei fortschreitender Reaction scheidet sich aus der klaren Lösung das in kaltem Alkohol unlösliche weisse Krystallpulver des Natrium-Fulminats aus. Schüttelt man nicht, so wird bei Ausscheidung grösserer Krusten leicht Quecksilber eingeschlossen, und das Präparat sieht dann gelb bis grau aus. Das Natriumalkoholat wird abgegossen, mit absolutem Alkohol das Salz durch Decantiren gewaschen, von dem schweren metallischen Quecksilber durch Abschlämmen mit Alkohol getrennt, und mit Aether der Alkohol entfernt.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 32, 230 [1886].

²⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 25, 241 [1882].

Das wasserfreie Salz ist zum Unterschied vom wasserhaltigen recht beständig, wie das meist der Fall sein wird, und auch jüngst am Natriumhydrosulfit von Bazlen¹⁾ beobachtet wurde. Gegen nicht zu langes Erhitzen auf 100° und gegen Kohlendioxyd bei gewöhnlicher Temperatur ist es unempfindlich, wie Aussehen und unverändertes Gewicht zeigen. Die doppeltbrechenden, unter dem Mikroskop durchsichtigen, feinen Nadeln sind voluminös, vom spec. Gewicht 1.92 und explodiren in der Flamme mit schärferem, heftigerem Knall als Knallquecksilber, trotz der grösseren Verdünnung des explosiven Fulminatradicals durch das grössere Atomvolumen des Natriums gegenüber dem des Quecksilbers und trotz der geringeren Electroaffinität dieses. Das Natrium wurde durch Abrauchen mit verdünnter Schwefelsäure bestimmt, concentrirte bringt das Salz zur Explosion. Der Stickstoff wurde nach Dumas bestimmt unter Vertheilung der Kupferoxydmischung in einem Schiffschen mit mehreren Abtheilungen für explosive Substanzen.

Ber. Na 35.41, N 21.57.

Gef. » 35.61, » 21.62.

Natriumfulminat ist in wässriger Lösung hydrolytisch gespalten, es reagirt alkalisch. Vor Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung musste man daher den Hydrolysegrad prüfen, um seinen Einfluss auf das Resultat beurtheilen zu können. Nach Bestimmungen von Shields²⁾ beträgt in $\frac{1}{10}$ -n.-Cyankalium bei 25° die hydrolysirte Menge nur rund 1 pCt., von dieser Menge kommt als Fehler der Gefrierpunktserniedrigung nicht ganz die Hälfte zur Geltung, da bei nahezu vollständiger Dissociation, in $\frac{1}{10}$ -Lösung, aus zwei Bestandtheilen der Lösung infolge Hydrolyse drei werden. Bei 0° wird überdies die Hydrolyse noch geringer, sodass der Fehler wohl gemeinhin sehr überschätzt wird und selbst bei stärker hydrolysirten Salzen, wie z. B. Cyankalium, kleiner ist, als die Methode deren hat. Ein orientirender, colorimetrischer Vergleich mit denselben Mengen einer $\frac{1}{10}$ -n.-Lösung Knallnatrium und Cyankalium zeigte, dass bei gleicher Temperatur die gleiche Menge Phenolphthalein im Cyanid eine vier Mal so starke Färbung hervorruft, als im Knallnatrium. Bei 0° wird Lakmus von einer halbnormalen Natriumfulminatlösung nur schwach gebläut. Es geht daraus hervor, dass die Knallsäure stärker ist als Blausäure, und dass für die folgende Untersuchung die Hydrolyse belanglos ist.

Analog constituirte Salze zeigen in äquivalenten, wässrigen Lösungen gleich starke Dissociation, und der van't Hoff'sche Abnormitätsfactor i , mit dem das gefundene Molekulargewicht bei Gefrier-

¹⁾ Diese Berichte 38, 1061 [1905].

²⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 12, 167 [1893].

punktsbestimmungen zu multipliciren ist, beträgt für 1 + 1-werthige Salze, nach jüngeren Bestimmungen berechnet¹⁾, in $\frac{2}{10}$ — $\frac{1}{10}$ -n.-Lösungen im Mittel 1.85. Für Chlorkalium fand ich in 0.4-n.-Lösung den Abnormitätsfactor 1.86. Bei 1 + 2-werthigen Salzen ist die Gesetzmässigkeit nicht so scharf, der Abnormitätsfactor muss zwischen 2 und 3 liegen und schwankt in $\frac{2}{10}$ -n.-Lösungen um 2.5 herum²⁾. Kommt dem Knallnatrium die monocarbene Formel CNO_2Na zu, so ist als Molekulargewicht in $\frac{2}{10}$ — $\frac{3}{10}$ -n.-Lösungen zu erwarten $65.09 : 1.85 = 35.2$; ist es das Salz der dicarbonen Säure $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2\text{Na}_2$, so wird das Molekulargewicht zwischen den Grenzen 43.4 und 65.1 liegen können, die Zahl $130.18 : 2.5 = 52$ aber wahrscheinlich werden.

Gefunden wurde in 0.223-n.-Lösung bezw. 0.317-n.-Lösung:

$$M = \frac{\text{Wasserconstante} \times \text{Substanzmenge}}{\text{Gefrierpunktserniedrigg.} \times \text{Wassermenge}} = \frac{18.5 \cdot 0.2875}{0.771 \cdot 19.81} = 34.83;$$

und
$$M = \frac{18.5 \cdot 0.4087}{1.095 \cdot 19.81} = 34.86.$$

Damit ist die Formel des Knallnatriums eindeutig bestimmt und damit die Constitution der einbasischen Säure CNOH .

Bestätigt wurde dieses Resultat durch Anwendung der empirischen Ostwald-Walden'schen Regel³⁾ auf das Knallnatrium, wonach der Unterschied der Aequivalentleitfähigkeiten einer $\frac{1}{32}$ -n.- und einer $\frac{1}{1024}$ -n.-Lösung bei 25° für starkionige, einwerthige Metallsalze einbasischer Säuren rund 10, von zweibasischen 20 reciproke Ohm beträgt. Da indessen die $\frac{1}{32}$ -n.-Lösung des Knallnatriums sich bei 25° schon nach einer Stunde gelb färbt, bei 0° dagegen nach 14 Stunden noch farblos ist, so musste bei 0° die Bestimmung ausgeführt werden. Nun ändert sich aber der Temperaturcoefficient der Leitfähigkeit wesentlich mit der Verdünnung, sodass die Differenz der zwei Leitfähigkeiten eine andere wird, und ich fand für Chlorkalium hierbei eine Differenz von 5.0 Einheiten. An den bei 0° von Kahlenberg⁴⁾ jüngst bestimmten Leitfähigkeitsresultaten wurde geprüft, ob diese neue Differenz für alle 1 + 1-werthigen, starkionigen Salze annähernd gleich ist. Die Gesetzmässigkeit ist weit unschärfer als bei 25°. So ergibt sich bei 0° für Jodkalium eine Differenz von 4.2, für Kalium-

¹⁾ Aus Barnes (Jahrb. für Elektrochem. 1900, 143) Bestimmungen berechnet sich für:

$\frac{2}{10}$ -n.-KCl 1.84; $\frac{2}{10}$ -n.-NaCl 1.86.

$\frac{3}{10}$ » » 1.83; $\frac{2}{10}$ » » 1.85.

²⁾ Nernst, theoret. Chem., IV. Aufl., S. 360.

³⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 1, 74, 2, 901.

⁴⁾ Jahrb. für Elektrochem. 1901, 166.

nitrat 6.6, Silbernitrat 4.5, für Chlornatrium gar 8.2. Dagegen zeigt in leidlich guter Uebereinstimmung das 1 + 2-werthige Kaliumsulfat 11.7, Strontiumnitrat 10.8, Baryumnitrat 12.7. Danach war für das monocarbone Knallnatrium eine Differenz zu erwarten, die zwischen 4 und 8 liegt, jedenfalls kleiner als 11 ist.

Wegen der mit der Verdünnung zunehmenden Hydrolyse ist Kohlensäure auszuschliessen, die Lösung nur in ganz gefüllten Flaschen vorzukühlen, die Messung der vorgekühlten Flüssigkeit nach dem Umgiessen möglichst schnell in Gefässen mit gut schliessendem Deckel auszuführen. Es wurde aus gleichem Grunde auch die Eigenleitfähigkeit des Wassers¹⁾ nicht in Abzug gebracht, und unter solchen Verhältnissen gefunden:

1. $\mu^{1/1024} = 57.34$; $\mu^{1/52} = 52.08$; $A_1 = 5.26$
2. » = 57.77; » = 52.74; $A_2 = 5.03$.

Wenn auch dieser Methode grössere Ungenauigkeiten anhaften als der Bestimmung durch Gefrierpunkterniedrigung, so ist doch das Resultat zweifellos eine weitere Bestätigung der Monobasicität der Knallsäure.

Es wird nunmehr die Ursache dafür zu suchen sein, dass, wie in der vorhergehenden Abhandlung dargethan ist, das monocarbone Knallquecksilber durch Salpetersäure nur aus dicarboniden Substanzen bestimmter Constitution entsteht. Aus den Versuchen von L. Wöhler und Theodorovits geht ferner hervor, dass nicht etwa eine oxydirende Spaltung der Kohlenstoffkette des Alkohols, der Aldehyde und Acetale den Process einleitet; denn er verläuft auch in verdünnter wässriger Lösung, wo solche Spaltung unmöglich ist, und zudem bringen homologe Aldehyde, Alkohole und andere Substanzen nicht den gleichen Effect hervor, wie das sonst zu erwarten wäre. Weiter haben diese Versuche die Nothwendigkeit einer geringen Menge Salpetrigsäure für den primären Vorgang dargethan, und es ist daher anzunehmen, dass primär die Bildung einer Nitrosylverbindung unbeständigen Charakters erfolgt, welcher die Aufgabe zukommt, durch Reduction der Salpetersäure neue Salpetrigsäure unter Spaltung ihrer dicarbonen Molekel zu erzeugen zur Weiterführung des Processes, der anfangs langsam, allmählich durch Beschleunigung in Folge freierwerdender Reactionsenergie stürmisch wird unter unproductiver Vernichtung grosser Mengen Ausgangsmaterial.

Es ist diese Annahme auch zunächst an leicht zugänglichen Substanzen geprüft worden, an Nitroessigester — dargestellt²⁾ aus Nitro-

¹⁾ Das Kahlbaum'sche Leitfähigkeitswasser zeigte die spezifische Leitfähigkeit von $1.73 \cdot 10^{-6}$ reciproken Ohm.

²⁾ Franchimont, Recueil des trav. chim. 8, 285 [1889].

malonsäureester —, und Oximidoessigsäure — aus Dichloressigsäure nach Hantzsch und Wild¹⁾ —. Mit einer Lösung von Quecksilber in concentrirter Salpetersäure oder Mercurinitrat in salpetersaurer wässriger Lösung erzeugen sie indessen kein Knallquecksilber, sodass vielleicht die noch unbekanntenen Nitrosoverbindungen des Alkohols oder Aldehyds als die gesuchten primären Zwischenproducte des Knallquecksilberprocesses anzusehen sind.

Meinem Collegen R. Scholl bin ich Dank schuldig für die Selbstlosigkeit, mit der er mir den Uebertritt auf sein Gebiet, mit dem mich technische Fragen in Berührung gebracht hatten, nicht nur gestattete, sondern mich dabei auch durch seine Erfahrung unterstützte.

Karlsruhe, chemisches Institut der technischen Hochschule.

234. K. Brunner: Die Ueberführung von Indolinonen in Alkylen-Indoline.

(Eingegangen am 17. März 1905.)

[Mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Meisenheimer].

H. Decker stellte fest, dass tertiäre Cyclaminone²⁾ des Acridins³⁾, Chinolins und Isochinolins⁴⁾ mit Hilfe der Grignard'schen Reaction in Oxydihydrobasen bezw. in Alkyli- oder Benzyliden-Basen übergehen.

Versuche mit Indolinonen liessen mich erkennen, dass tertiäre α -Indolinone sich bei der Grignard'schen Reaction ähnlich verhalten. So entsteht z. B. bei der Anwendung von Methylmagnesiumjodid aus *Pr-1-N-Methyl-3,3-Dimethylindolinon* die E. Fischer'sche Base, der, wie nunmehr feststeht, die Constitution eines α -Methylen-Indolins zukommt.

Da Hr. H. Decker nach einer gefälligen Mittheilung eben mit der Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Cyclaminone beschäftigt ist, mir hingegen bereitwillig das Studium der Reaction von Benzylmagnesiumchlorid auf Indolinone überliess, so habe ich die Untersuchung auf die Einführung der Benzylidengruppe beschränkt.

¹⁾ Ann. d. Chem. 289, 294 [1896].

²⁾ Hans Bünzly und H. Decker, diese Berichte 37, 575 [1904].

³⁾ ibidem.

⁴⁾ H. Decker und R. Pschorr, diese Berichte 37, 3396 [1904].