

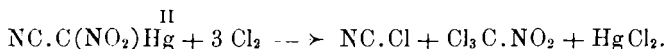
603. Heinrich Wieland: Über die Einwirkung der Halogene auf Knallquecksilber.

(IV. Mitteilung über die Knallsäure)¹⁾.

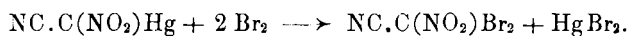
[Aus dem Chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 20. Oktober 1909.)

Es waren vornehmlich zwei Reaktionen, in denen Kekulé experimentelle Stützen für die von ihm verfochtene Auffassung der Knallsäure als Nitroacetonitril sah, nämlich die Reaktion der Fulminate mit Chlor²⁾ und die im Prinzip andersartig verlaufende mit Brom³⁾. Beim Einleiten von Chlor in die wäßrige Suspension von Knallquecksilber erhielt Kekulé Chlorcyan und Chlorpikrin, ein Resultat, das er in folgende Formel faßte:



Im Gegensatz dazu blieb bei der Reaktion mit Brom das Molekül scheinbar erhalten: unter Ersatz des Metalls durch Brom entstand ein wasserdampfflüchtiger, krystallisierter Körper, das sogenannte Dibrom-nitro-acetonitril. Auch diese Reaktion drückte sich, wie es schien, klar und deutlich in der Nitroacetonitril-Struktur der Fulminate aus:



Nachdem zu Beginn der achtziger Jahre des vorigen Jahrhunderts die Kekulé'sche Anschauung über die Natur der Knallsäure durch die Untersuchungen von Carstanjen und Ehrenberg, Steiner, Divers u. a. stark ins Wanken geraten war, ergab sich die Notwendigkeit, ihr auch diesen letzten kräftigen Rückhalt zu nehmen und die skizzierten Reaktionen im Lichte der sich neu bildenden Theorien zu erforschen. Dies geschah zuerst durch Holleman⁴⁾, der für die Einwirkung des Chlors auf Fulminate durch quantitative Versuche den Nachweis erbrachte, daß dabei durchaus kein einfacher Prozeß, wie ihn Kekulé angenommen hatte, stattfindet, daß es sich vielmehr um eine komplizierte Reaktion handelt, bei der allerdings auch die von Kekulé gefundenen Produkte, aber nur in geringer Menge auftreten. Wie sich ihre Bildung aus der heute geltenden Carbyloxim-Formel der Knallsäure, C:N.OH, deuten läßt, werden wir später sehen.

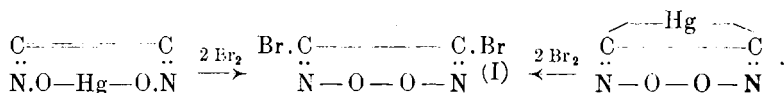
¹⁾ I, II und III befinden sich in diesen Berichten **40**, 418 [1907]; **42**, 820 und 1346 [1909].

²⁾ Ann. d. Chem. **101**, 200 [1857]. ³⁾ ebenda **105**, 279 [1858].

⁴⁾ Rec. trav. chim. Pays-bas **10**, 77 [1891].

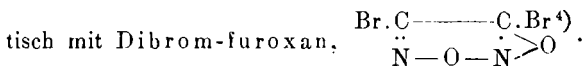
Dem Dibromnitroacetonitril Kekulé's wurde von Scholl und Holleman gleichzeitig die Konstitution des Dibromglyoximperoxyds (I) zuerteilt. Da die Knallsäure von Scholl für Diisonitrosoäthylen, C(:N.OH):C(:N.OH) (Formel von Steiner), von Holleman für das

einfache Glyoximperoxyd, $\begin{array}{c} \text{HC} \cdots \cdots \text{CH} \\ \vdots \quad \quad \quad \vdots \\ \text{N} - \text{O} - \text{O} - \text{N} \end{array}$, gehalten wurde, so schien nach beiden Auffassungen die Entstehung des Dibromglyoximperoxyds aus Fulminaten und Brom recht wohl verständlich:



Scharfe Beweise für die angenommene Konstitution wurden zwar nicht erbracht; denn die Spaltung durch konzentrierte Salzsäure, bei der Scholl¹⁾ Oxalsäure und Hydroxylamin erhielt, findet in der Formel ebensowenig eine durchsichtige Ableitung, wie das Auftreten von Oxal-dianilidoxim, H₅C₆.NH(HO.N:)C.C(:N.OH).NH.C₆H₅, bei der Umsetzung mit Anilin nach Holleman²⁾.

Es erschien deshalb ein erneutes Studium der Halogenreaktion der Fulminate und ihrer Reaktionsprodukte erwünscht, um so mehr, als mit der Carbyoxim-Formel der Knallsäure neue, noch nicht geklärte theoretische Beziehungen entstanden sind. Durch die vorliegende Untersuchung wurde, wie gleich hervorgehoben sei, die durch die genannten Chemiker schon wahrscheinlich gemachte Konstitution des »Dibromnitroacetonitrils« mit aller Schärfe sichergestellt. Die oben gegebene Formel (I) erfährt lediglich die Änderung, die nach den neueren Untersuchungen³⁾ bei der ganzen Klasse der sogenannten Glyoximperoxyde vorgenommen werden muß, nämlich die Umformung des symmetrischen Peroxydrings in das unsymmetrische System des Furoxans. Das Kekulé'sche Dibromnitroacetonitril ist demnach identisch mit Dibrom-furoxan,



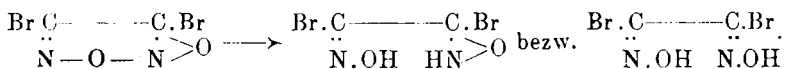
Die Umsetzung mit Anilin, bei der Holleman das schon erwähnte Oxal-dianilidoxim erhielt — an Stelle des zu erwartenden Dianilinofuroxans — fand ihre Deutung dadurch, daß als Nebenprodukt in reichlicher Menge Anilinschwarz gefunden wurde.

¹⁾ Habilit.-Schrift, S. 101 [1893]. ²⁾ Diese Berichte **26**, 1405 [1893].

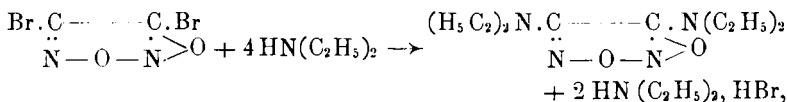
³⁾ Wieland, Semper und Gmelin, Ann. d. Chem. **358**, 36; **367**, 52, 80.

⁴⁾ Das wahre Dibromnitroacetonitril ist erst vor 1½ Jahren von Steinkopf und Bohrmann durch Bromieren von Nitroacetonitril dargestellt worden (diese Berichte **41**, 1051 [1907]).

Durch die Substitution mit Brom hat also der Furoxanring ein starkes Oxydationsvermögen gewonnen, gemäß dem bei den meisten Reaktionen in der ersten Phase eine reduktive Aufspaltung stattfindet:



Bei der Einwirkung von Stickstoffbasen erfolgt erst dann Substitution; als Produkte entstehen Amidoxime der Oxalsäure, was sich leicht an obigem Schema ablesen läßt. Infolge der Oxydationswirkung wird die Base z. T. oxydiert, so Anilin zu Anilinschwarz, Hydrazin und sogar Ammoniak, das ebenso wie Anilin erst bei höherer Temperatur reagiert, zu Stickstoff. Nur bei der Reaktion mit Diäthylamin konnte das Derivat mit unversehrtm Furoxanring gemäß der Gleichung



als wasserdampfflüchtiges, ziemlich zersetzliches Öl erhalten werden, wiewohl auch hier nebenbei das Amidoxim entsteht. Über Oxaldihydrazidoxim, das Reaktionsprodukt aus Dibromfuroxan und Hydrazinhydrat, wird in anderem Zusammenhang in der folgenden Abhandlung berichtet.

Zur Darstellung des Dibrom-furoxans werden in einer Stöpselflasche zur Suspension von 32 g Knallquecksilber in wenig Wasser unter guter Kühlung und stetem Schütteln — auch die Anwendung eines Turbinenrührers empfiehlt sich — nach und nach 36—38 g Brom zugegeben. Nachdem alles Brom verbraucht ist, wird das Reaktionsprodukt mit Wasserdampf überdestilliert, nach Klärung der Destillate scharf abgesaugt und auf Ton im Exsiccator über Schwefelsäure (ohne Vakuum) getrocknet. Ausbeute durchschnittlich 8 g; sie ließ sich auch durch Abänderung der Bedingungen nicht steigern. Nebenbei entstehen in beträchtlicher Menge Bromcyan und Kohlendioxyd und wohl auch Brompikrin.

Dibrom-furoxan und Anilin.

2 g Dibromfuroxan wurden, in wenig Alkohol gelöst, mit 5.5 g Anilin 1½ Std. am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde die dunkle Lösung mit dem gleichen Volumen Äther versetzt und so das gebildete Anilinschwarz nahezu vollständig ausgefällt. Nach dem Absaugen und Digerieren mit verdünnter Essigsäure dunkel schwarzgrünes, unlösliches Pulver mit den charakteristischen Eigen-

schaften. Die Lösung wurde hierauf mit Wasser und dann mit verdünnter Salzsäure durchgeschüttelt, bis ihr das überschüssige Anilin entzogen war und eine Probe mit Soda eine krystallinische Fällung gab. Das (basische) Anilidoxim wurde jetzt vollends ganz ausgeschüttelt und aus der salzsauren Lösung mit Soda gefällt. Nach zweimaliger Krystallisation aus Alkohol wurde es bei Anwendung von Tierkohle in farblosen, breiten Nadeln vom Zersetzungspunkt 218° (Holleman 215°) erhalten, mit allen Eigenschaften, die Holleman ihm zuschreibt. Hinzuzufügen ist die charakteristische braungrüne Eisenchlorid-Reaktion, die allen Anilidoximen eigen ist. Oxal-dianilidoxim löst sich auch in Laugen und wird daraus durch Essigsäure wieder gefällt; es zersetzt sich in der alkalischen Lösung leicht unter Isonitrilbildung.

Dibrom-furoxan und Ammoniak.

Ebenso wie Anilin reagiert auch Ammoniak in der Kälte äußerst träge. Daher wurden 2 g Dibromfuroxan mit 35 ccm 8-prozentigen alkoholischen Ammoniaks im Einschlußrohr erst 1 Std. auf 60° , dann noch 2 weitere Stdn. auf 100° erhitzt. Beim Öffnen zeigte das Rohr bedeutenden Überdruck (Stickstoff). Das Reaktionsprodukt, Oxal-diamidoxim, $H_2N.(HO.N:)C.C(:N.OH).NH_2$, war in schönen Blättchen auskrystallisiert, die an der Luft sofort verwitterten. Die Löslichkeit war in Wasser und Alkohol sehr gering. Zur Reinigung wurde das Präparat aus der alkalischen Lösung durch Essigsäure in breiten, schönen Nadeln abgeschieden. Auch durch Krystallisation aus heißem Wasser, in dem es leicht löslich ist, wurde es rein erhalten. Zersetzungspunkt 198° . Der Körper besaß die amphotere Natur aller Amidoxime, gab mit Eisenchlorid eine dunkelbraune Farb-reaktion und zeigte demnach alle Eigenschaften der zuerst aus Dicyan und Hydroxylamin,

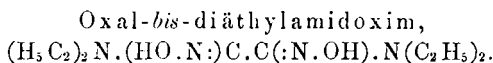
$NC.CN + 2 NH_2.OH \longrightarrow H_2N.(HO.N:)C.C(:N.OH).NH_2$,
dargestellten Verbindung¹⁾.

Dibrom-furoxan und Diäthylamin.

Mit dieser stärkeren Base findet die Umsetzung schon bei gewöhnlicher Temperatur verhältnismäßig rasch statt; zu ihrem vollständigen Abschluß bedarf es indessen längeren Stehens. Erhitzt habe ich in diesem Falle nicht, um das entstehende Furoxanderivat nicht zu gefährden. Dibromfuroxan wurde in Portionen von 4 g mit je

¹⁾ E. Fischer, diese Berichte **22**, 1931 [1889]. F. Tiemann, ebenda S. 1936.

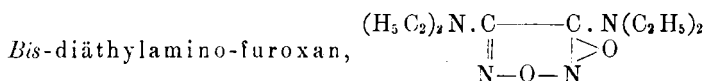
8–10 g Diäthylamin in absolut-ätherischer Lösung 10–14 Tage stehen gelassen. Obwohl schon nach 20 Stdn. die Lösung mit den Blättern von Diäthylammoniumbromid erfüllt ist, braucht die Reaktion zur Vollendung doch so lange Zeit¹⁾. Man fügt nun zu der gelbbraun gefärbten Lösung, in der der heftige Geruch des Ausgangsmaterials nicht mehr wahrnehmbar sein soll, mehr Äther und schüttelt mit Wasser durch, um überschüssiges Diäthylamin und das gebildete Diäthylaminsalz zu entfernen. Dann entzieht man der Lösung mit verdünnter Salzsäure das entstandene



Es wird isoliert, indem man die salzsaure Lösung mit Soda versetzt und dann ausäthert. Nach dem Verdunsten des Äthers bleibt die Substanz in großen, farblosen Platten zurück. Sie ist in allen Lösungsmitteln, außer in Wasser und Gasolin, leicht löslich und wird zweckmäßig aus Benzol-Gasolin umkrystallisiert. Schmp. 71°, gegen 100° beginnt die Zersetzung. Wie die anderen Amidoxime löst sich die Verbindung in Säuren und Alkalien, dagegen gibt sie keine Farbreaktion mit Eisenchlorid.

0.0522 g Sbst.: 11.5 ccm N (18°, 721 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_4$. Ber. N 24.34. Gef. N 24.11.



Der Äther, der mit Salzsäure ausgeschüttelt wurde, enthält diese Verbindung, ein neutrales Öl, das weder von Säuren, noch von Alkalien aufgenommen wird (2.5–3 g). Da es, wie ein Vorversuch zeigte, schon bei 115° sich zersetzt, war eine Reinigung durch Destillation, auch im Vakuum, ausgeschlossen. Dagegen erlaubte die Flüchtigkeit mit Wasserdampf — die übrigens auch so schnell wie möglich ausgeführt werden muß —, die Verbindung in einigermaßen reiner Form zu isolieren, so rein wenigstens, daß die Analysendaten, zusammen mit den Eigenschaften, einen sichern Rückschluß auf die Konstitution erlauben. Zur Analyse wurde das Öl fraktioniert mit Wasserdampf destilliert — eine geringe Gelbfärbung zeigte auch hier schon die beginnende Zersetzung an —, das Destillat in reinem Äther aufgenommen und nach sorgfältigem Trocknen, erst mit Chlorcalcium, später über Schwefelsäure, verbrannt.

¹⁾ Man wird sie wohl ohne Gefahr durch gelindes Sieden der Ätherlösung beschleunigen können.

0.1166 g Sbst.: 0.2155 g CO₂, 0.0866 g H₂O. — 0.2297 g Sbst.: 47 ccm N (15°, 724 mm). — 0.1651 g Sbst. (anderes Material): 35.4 ccm N (22°, 723 mm).

C₁₀H₂₀O₂N₂. Ber. C 52.63, H 8.77, N 24.56.

Gef. » 50.41, » 8.25, » 22.82, 23.08.

Bemerkenswert ist, daß beim Furoxanderivat die Basizität verschwunden ist. Das in Wasser untersinkende Öl besitzt einen eigentümlichen, halb campher-, halb pyridinartigen Geruch.

Knallquecksilber und Chlor.

Beim Studium dieser Reaktion wurden im wesentlichen die gleichen Beobachtungen gemacht, wie sie von Holleman mitgeteilt sind. Da sich sehr bald eine Oxydationswirkung des Halogens geltend macht, bei der freie Salzsäure entsteht, so erhält man zum großen Teil die Polymerisationsprodukte der freien Knallsäure (vergl. dazu die III. Mitteilung über Knallsäure). Daneben tritt aber ein flüchtiges Öl von unerträglich heftigem, kakodylartigem Geruch auf, das seinen Eigenschaften und seinem Chlorgehalt nach als das noch unbekannte Di-

chlor-furoxan, $\begin{array}{c} \text{Cl.C} \quad \text{C.Cl} \\ \parallel \quad \diagup \text{O} \\ \text{N-O-N} \end{array}$, anzusehen ist. In die Suspension

von 32 g Knallquecksilber wurden unter guter Kühlung und unter Benutzung eines Turbinenrührers 16 g Chlor eingeleitet. Nach einigem Stehen wurde mit Wasserdampf abgeblasen, das Destillat durch Schütteln mit wenig Bisulfit von Chlor befreit und das übergegangene farblose Öl abgelassen und mit einigen Körnchen Chlorcalcium getrocknet. Die Ausbeute war zu gering, als daß eine weitere Reinigung durch Destillation möglich gewesen wäre. Daher wurde von dem Rohprodukt eine Chlorbestimmung ausgeführt.

0.3434 g Sbst.: 0.6082 g AgCl.

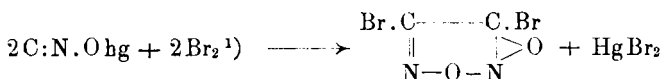
C₂O₂N₂Cl₂. Ber. Cl 45.97. Gef. Cl 43.82.

Bei der Reaktion war als Nebenprodukt Chlorcyan entstanden. Chlorpikrin dagegen scheint nur dann in nachweisbarer Menge aufzutreten, wenn ein Überschuß von Chlor, ohne daß gekühlt wird, auf Knallquecksilber einwirkt (Verfahren von Kekulé). Bei dem beschriebenen Versuch war es nicht entstanden, und auch die Angaben von Holleman, der es unter ähnlichen Bedingungen in recht geringer Menge angetroffen haben will, sind insofern nicht beweiskräftig, als bei der Behandlung mit Eisessig und Eisenfeile nicht nur Chlorpikrin, sondern wohl auch Dichlorfuroxan zu Methylamin — in dieser Form hat Holleman das Chlorpikrin nachgewiesen — reduziert wird. Wenigstens haben Sell und Biedermann¹⁾ diese Base bei der Reduktion von Dijod-furoxan mit Natriumamalga erhalten.

¹⁾ Diese Berichte 5, 89 [1872].

Über den Mechanismus der besprochenen Reaktionen.

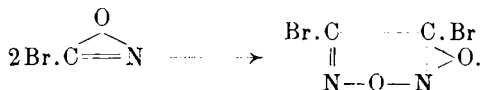
Zum Schluß bleibt noch die Frage zu beantworten, in welcher Weise man sich den Verlauf der Einwirkung der Halogene auf Knallquecksilber — Knallsilber reagiert analog — zu erklären hat, fürs erste also, wie der Übergang



wohl vor sich gehen wird. Die wichtigen Arbeiten von Nef, nach denen die meisten Reaktionen der Fulminate ihren Angriffspunkt am zweiwertigen Kohlenstoffatom finden, enthalten eine plausible und völlig befriedigende Antwort. Ebenso, wie z. B. Salzsäure und Knallsilber zu dem primären Additionsprodukt $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{Cl} \end{array} \text{C:N.O Ag}$ zusammenzutreten, so wird auch im vorliegenden Fall zuerst ein Dibromid, $\text{Br}_2\text{C:N.Ohg}$ entstehen. Nach Verlust von Bromquecksilber wird es in Brom-formonitriloxyd übergehen:



und diese an sich auch wenig beständige Verbindung wird nach dem Muster anderer substituierter Nitriloxyd e sich zum Dibromfuroxan polymerisieren:

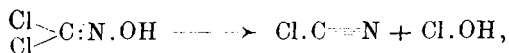


Die gleiche Erklärung gilt für die Einwirkung des Chlors, mit dem Unterschied, daß infolge der stärkeren Oxydationskraft dieses Halogens die vollkommene Zerstörung des Fulminat-Moleküls unter Bildung von Kohlendioxyd in den Vordergrund gerückt ist. Die Möglichkeit, daß durch weitere Einwirkung des Chlors auf das Nitriloxyd oder auch das Knallsäure-dichlorid (Dichlorformoxim) Oxydation und Chlorierung bis zum Chlorpikrin stattfinden kann:

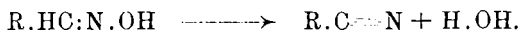
$\text{C:N.O hg} + 3\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Cl}_3\text{C.NO}_2 + \text{hgCl} + 2\text{HCl}$,
erklärt die Wahrnehmung Kekulé's. Nicht ganz so leicht ist das Auftreten des Chlorcyans (und Bromcyans) zu verstehen, obwohl auch hierfür eine von Scholl versuchte Erklärung der Wahrheit nahe

¹⁾ Die Reaktion des Jods verläuft analog. Siehe Sell und Biedermann, a. a. O.

kommen dürfte. Scholl¹⁾ nimmt eine Abspaltung von unterchloriger Säure aus dem primären Dichlorid an:



ein Vorgang, der in der Nitrilspaltung der Aldoxime eine längst bekannte Parallele hat:



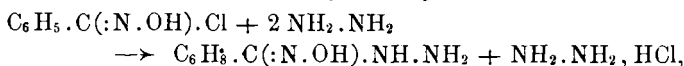
Immerhin wäre auch denkbar, daß die Quellen für Chlor- und Bromcyan verstecktere sind, vielleicht die Polymeren der Knallsäure, die in der sauren Lösung stets vorhanden sein werden. Die aus der Metafulminursäure leicht hervorgehende Cyan-isonitroso-acetyldroxamsäure²⁾, $\text{NC}:\text{C}(\text{N}:\text{OH})\text{C}(\text{N}:\text{OH})\text{OH}$, könnte mit ihrer Nitrilgruppe hierbei in erster Linie in Betracht kommen.

604. Heinrich Wieland: Zur Kenntnis der Hydrazid-oxime.

[Mitteilung aus dem Chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 20. Oktober 1909.)

Bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Dibromfuroxan wurde nach dem gleichen Reaktionsprinzip, das in der vorhergehenden Mitteilung behandelt ist, das Hydrazin-Analoge des Oxal-diamidoxims von der Konstitution $\text{H}_2\text{N}.\text{NH}(\text{HO}:\text{N}):\text{C}:\text{C}(\text{N}:\text{OH}).\text{NH}.\text{NH}_2$ in Form seines Hydrazinsalzes erhalten. Da derartige Verbindungen, denen die naheliegende Bezeichnung »Hydrazid-oxim« gegeben sei, meines Wissens noch nicht beschrieben sind, da sie aber infolge der Kombination der beiden reaktionsfähigen Reste des Hydroxylamins und des Hydrazins am gleichen Kohlenstoffatom immerhin zu einigen bemerkenswerten Reaktionen Anlaß gaben, wurde zur Charakteristik der neuen Gruppe noch das Benzhydrazidoxim durch Umsetzung von Benzhydroxamsäurechlorid mit Hydrazinhydrat,



dargestellt und untersucht.

Die Hydrazidoxime besitzen amphoteren Charakter, sie lösen sich gleich den Amidoximen in Mineralsäuren wie in Alkalien. Gegen Säuren sind sie ziemlich beständig, von Alkalien werden sie mit

¹⁾ Habilit.-Schrift S. 60.

²⁾ Vergl. dazu diese Berichte **42**, 1349 [1909].