

Nur bei chemischer Gleichgewichts-isomerie ist es ferner erklärlich, daß trotz Gleichheit der Umwandlungserscheinungen in den Lösungen beim Erhitzen die Umwandlung in der Nähe der Schmelzpunkte bei dem einen Isomerenpaar gerade umgekehrt wie bei dem anderen vorläuft, nämlich in einem Falle von gelb nach rot, in dem anderen von rot nach gelb.

Endlich ist noch anzuführen, daß man von einheitlicher roter oder gelber Substanz ausgehend ein Gemenge beider Isomeren bekommt, wenn man Lösungen in Äther oder anderen leicht flüchtigen Lösungsmitteln nach einigem Stehen zur raschen Verdunstung bringt. In verdünnten Lösungen findet also Umwandlung nach beiden Richtungen (gelb \rightleftharpoons rot) statt.

Während somit vollständig aufrecht erhalten werden muß, daß Mancho und Furlong chemische Isomerie bei ihren Anilen sicher gestellt haben, wogegen dies Hrn. Anselmino, wie er selbst zugibt, nicht gelungen ist, — ist diese Frage zu unterscheiden von der anderen: Welche Ursache dieser chemischen Isomerie zugrunde liegt. Ich habe früher Stereoisomerie im Sinne der Hantzsch-Wernerschen Theorie angenommen, weil mir diese Annahme die geringeren Schwierigkeiten zu bieten schien. In der 2. Mitteilung wurde aber bemerkt, daß die Isomerie mit der Gegenwart eines orthoständigen, nicht esterifizierten Hydroxyls zusammen zu hängen scheint. Letzteres würde mehr für Strukturverschiedenheit (Bildung einer chinonartigen Substanz mit CO-Gruppe) sprechen. Andererseits tritt aber die Isomerie nicht bei allen Schiff'schen Basen von *o*-Oxybenzaldehyden auf, sondern es hat auch die Amin-Komponente einen großen Einfluß. Ob dieser letztere nur ein gradueller ist, soll weiter geprüft, auch soll die Darstellung von Derivaten der Isomeren weiter verfolgt werden.

514. Heinrich Wieland: Über die Bildung der Knallsäure aus Alkohol.

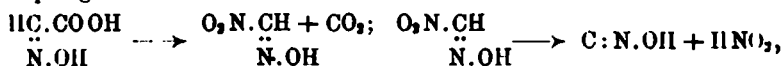
[Mitteilung a. d. Chem. Laborat. d. Kgl. Akademie d. Wissensch. zu München.]
(Eingegangen am 14. November 1910.)

Im 4. Heft des laufenden Jahrgangs dieser »Berichte« (S. 754) bringt Hr. L. Wöhler einige Einsprüche gegen den Inhalt einer Monographie der Knallsäure, die ich im Herbst vorigen Jahres in der Ahrens'schen Sammlung habe erscheinen lassen¹⁾. Der Artikel von Wöhler ist betitelt »Zur Geschichte der Knallsäure-Chemie«. Der Autor macht mir darin zum Vorwurf, daß ich es unterlassen habe, schon in dem kurzen historischen Teil meiner Arbeit die von ihm festgestellte Molekulargröße der Fulminate und damit der Knallsäure selbst als wichtigen Bestandteil der Knallsäure-Forschung zu erwähnen. Ich will gleich einräumen, daß mir die Gründe, die Hr. Wöhler für die Bedeutung und Wichtigkeit der von ihm ausgeführten Molekularge-

¹⁾ Die Knallsäure, Bd. XIV, Heft 11/12, Verlag F. Enke, Stuttgart 1909.

wichtsbestimmung anführt, einleuchten, und daß ich mich in diesem Punkt einer Unterlassungssünde für schuldig bekenne. Vielleicht finde ich für sie eine Milderung in der von Hrn. Wöhler selbst angestellten Betrachtung über die Tragweite der Molekulargewichtsbestimmung zu früherer Zeit, »wenn der einfache Versuch schon Mitte der achtziger Jahre hätte ausgeführt werden können«. Eben weil er erst zwanzig Jahre später (1905) zur Ausführung gekommen ist, nachdem die Konstitution der Knallsäure durch die glänzenden Arbeiten von Scholl und Nef sichergestellt war, trat mir seine große Bedeutung anfangs nicht so klar vor Augen.

Im zweiten Teil seiner Publikation macht Hr. Wöhler chemische Fragen zum Gegenstand eines Angriffs gegen mich, nämlich die von mir gegebene Interpretation der Knallsäure-Bildung aus Alkohol und Salpetersäure. Dabei werde ich beschuldigt, »durch eine unrichtige Vorstellung vom heutigen Stand der Frage über den technischen Knallsäure-Prozeß«, die ich verbreite, »die notwendige weitere Bearbeitung des Gebietes hintanzuhalten«. Ich bedaure, daß ich in diesem zweiten Punkt Hrn. Wöhler nicht das gleiche Entgegenkommen zeigen kann, wie oben. Denn die experimentellen Belege, die er gegen meine Auffassung vorbringt, sind unrichtig oder entspringen irrtümlichen Voraussetzungen. Nach meiner Theorie¹⁾ geht die Knallsäure-Bildung vom Alkohol über Acetaldehyd, Isonitroso-acetaldehyd, Isonitroso-essigsäure, Methylnitrolsäure zur Knallsäure. Acetaldehyd ist von Wöhler selbst als erstes Produkt erkannt worden. Da Ponzio schon früher die Isonitroso-essigsäure durch Stickstoffdioxid in Methyl-nitrolsäure übergeführt hat, die ihrerseits nach meiner Beobachtung in Knallsäure und salpetrige Säure zerfällt:



so glaubte ich, diese Strecke der Reaktion für bewiesen halten zu dürfen, bis nun in seiner letzten Veröffentlichung Hr. Wöhler mitteilt, daß er Isonitroso-essigsäure nicht habe in Knallquecksilber verwandeln können. Diesem Mißerfolg gegenüber kann ich auf Grund wiederholter Versuche feststellen, daß Isonitro-essigsäure unter ähnlichen Bedingungen wie beim technischen Prozeß in Knallquecksilber übergeht.

Zur Lösung von 1 g Mercurinitrat in 3 ccm Salpetersäure (D 1.34) und 2 ccm Wasser gibt man 1.5 g reine Isonitroso-essigsäure²⁾ und läßt dann die

¹⁾ Vergl. diese Berichte 40, 418 [1907]. Monographie über die Knallsäure, S. 49.

²⁾ Dargestellt aus Glyoxylsäurelösung, für deren freundliche Übersendung ich der Firma Kinzberger & Cie. in Prag zu großem Dank verpflichtet bin. Die etwa 9-prozentige Lösung wurde mit der berechneten Menge Hydroxylaminsalz und dann mit Natronlauge bis zur schwach basischen Reaktion versetzt. Nach 8-stündigem Stehen wurde mit Schwefelsäure angesäuert und die Lösung einige Stunden lang mit Äther extrahiert. Aus der Ätherlösung erhielt man so die Säure in ausgezeichneter Ausbeute und in vollkommener Reinheit (Schmp. 134–136°).

ziemlich heftige Reaktion mit einem Mal losgehen. Es wurden so bei den meisten Versuchen 0.1—0.2 g Knallquecksilber erhalten. Das gewonnene Präparat wurde aus heißem Wasser umkristallisiert und an seinen Eigenschaften, seiner Explosivität und an dem Verhalten der freien Knallsäure (Spaltung durch konzentrierte Salzsäure in Ameisensäure und Hydroxylamin, Polymerisation zur Metafulminursäure) mit voller Sicherheit nachgewiesen. Wenn man die Reaktion mit Salpetersäure mild verlaufen läßt, entsteht Fulminat auch nicht spurenweise, sondern hauptsächlich Cyanid neben einem gelben, schwerlöslichen, stickstofffreien Salz.

In erheblich besserer Ausbeute läßt sich Knallsilber aus Isonitroso-essigsäure darstellen. 1.5 g Silbernitrat und 3 g Isonitroso-essigsäure werden in der Kälte in 10 ccm Salpetersäure (1.34), die mit 5 ccm Wasser verdünnt ist, gelöst und durch schwaches Erwärmen zur heftigen Reaktion gebracht. Das in Mengen ausgeschiedene Knallsilber wurde durch alle ihm eigentümlichen Reaktionen, schließlich auch noch durch Überführung in das Liebig'sche Doppelsalz mit Knallkalium identifiziert.

Durch die mitgeteilten Versuche ist bewiesen, daß Isonitroso-essigsäure durch Salpetersäure (bezw. die bei der Reaktion entstehende salpetrige Säure) in Fulminate übergeführt werden kann. Daß die Überführung nicht quantitativ vor sich geht, ist durchaus nicht auffallend, da ja bei der Fulminat-Bereitung aus Alkohol für die vollständige Umsetzung des Quecksilbers (nach Wöhler¹⁾) ein mindestens 17-facher Überschuß an Alkohol gebraucht wird. Außerdem muß man bedenken, daß es gar nicht möglich ist, bei derartigen Versuchen die Bedingungen des technischen Prozesses genau einzuhalten, da hierbei dem überschüssigen Alkohol, der natürlich fehlen muß, sicherlich eine wichtige regulierende Funktion einmal auf die Temperatur, dann aber auch auf den Überschuß der entstehenden Stickstoffoxyde zukommt. Auf dieses Moment muß ich noch besonders aufmerksam machen gegenüber der Forderung Wöhlers, die Methylnitrolsäure müsse nicht nur in verdünnter Salpetersäure, wie ich es gezeigt habe, sondern auch in konzentrierter, in Fulminat und salpetrige Säure zerlegt werden können.

Schließlich sieht Hr. Wöhler noch in dem Umstande, daß Nitromethan, selbst bei Zugabe von Nitrit kein Fulminat gibt, einen weiteren Einwand gegen meine Theorie, nach der die Methylnitrolsäure die Vorstufe für die Knallsäure bildet. Hierbei geht Hr. Wöhler von der irrümlichen Meinung aus, daß aus Nitromethan und salpetriger Säure direkt Methylnitrolsäure entstehe, während in Wirklichkeit nur die *aci*-Form der primären Nitrokörper mit salpetriger Säure in Reaktion tritt. Aus diesem Grund geht man bei der Darstellung der Nitrolsäuren von den Alkalisalzen der Nitroparaffine aus. Demgemäß kann auch dieser Einwand von Hrn. Wöhler nicht aufrecht erhalten werden.

¹⁾ Diese Berichte 38, 1345 [1905].