

Mit überschüssigem Benzoylchlorid auf 150° erhitzt giebt die Base eine schwarze Masse, die sich in mässig starker Schwefelsäure mit schön violetter Farbe löst. Aus dieser Lösung scheidet Wasser die monobenzoylierte Base $C_{13} H_{11} N_4 \cdot (C_6 H_5 CO)$ in kleinen gelben Nadeln ab. Mit Säuren scheint diese Base Salze zu geben, die durch Wasser zerlegt werden.

Jodcyan und Paradiamidobenzol geben, in gleicher Weise wie die Orthoverbindung und Jodcyan, eine in gut ausgebildeten gelben Nadeln krystallisirende Base, die sich nach dem Verflüchtigen in kleinen gelben Nadeln verdichtet.

Wir beabsichtigen diese Umsetzungen der Cyangruppe auch unter anderen Verhältnissen zu untersuchen.

209. A. Steiner: Untersuchungen über die Constitution der Fulminate.

(IV. Fortsetzung.)

(Eingegangen am 15. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

1. Zersetzung des Quecksilberfulminats durch Schwefelwasserstoff.

Der heurige Winter bot mir reichliche Gelegenheit, den aus Quecksilberfulminat mittelst trockenem Schwefelwasserstoff gewonnenen Körper¹⁾), dessen Untersuchung seiner leichten Zersetzunglichkeit wegen bei Sommertemperatur nicht gut ausführbar war, in reicherlicher Menge zu gewinnen und zu studiren.

Ueber seine Reindarstellung will ich noch erwähnen, dass der vom Schwefelquecksilber abfiltrte Aether, der einen Theil des Körpers gelöst enthält, nach seinem Verdampfen ausser dem neuen Körper noch eine wässrige Lösung von Sulfocyanammonium und Oxalsäure zurücklässt, in der freier Schwefel schwimmt. Lässt man diese Lösung einige Zeit stehen, so krystallisiert Oxalsäure in langen Krystallen aus. Um nun den Körper aus dieser Lösung vom Schwefel frei zu gewinnen, wird mit Wasser zusammengespült, wobei sich dasselbe milchig trübt. Das Wasser wird mit dem darin schwimmenden Schwefel abgegossen und diese Manipulation so oft wiederholt, bis das Wasser vollkommen klar bleibt. Der Körper wird sodann auf ein Filter gebracht und so lange gewaschen, als das ablaufende Wasser noch Rhodanreaction zeigt. Doch ist die erste Portion des Körpers,

¹⁾ Diese Berichte VIII, 1177.

die man aus der Aetherlösung, unter der das Fulminat zerlegt wurde, gewinnt, nie so rein, und giebt bei der Analyse immer etwas mehr Schwefel, als die späteren mittelst frischem Aether aus dem Quecksilbersulfid gezogenen Mengen, die auch eine viel weissere Farbe besitzen.

Der Körper bildet, unter dem Mikroskope betrachtet, schöne Säulchen, die in Wasser vollkommen unlöslich sind. Aether und Alkohol lösen den Körper ziemlich gut, doch darf man denselben aus der Lösung nur durch freiwilliges Verdampfen des Lösungsmittels gewinnen, da derselbe noch unter dem Siedepunkte des Aethers Zersetzung erleidet. Noch unter 100° verpufft der Körper unter Zurücklassen von Schwefel.

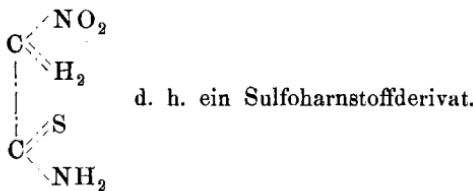
Zahlreiche Analysen, von denen ich nur eine anführen will, geben ihm die Formel $C_2 H_4 N_2 O_2 S$. Diese Formel verlangt:

	Berechnet.	Gefunden.
C	20.0	20.05
H	3.3	3.6
S	26.66	26.51
N	23.33	23.8

Der Körper ist demnach nichts anderes als Knallsäure, der sich ein Molekül Schwefelwasserstoff addirt hat:



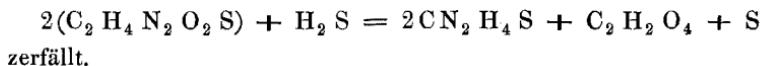
Seine Constitution, wie ich später zeigen werde, kann keine andere sein als:



Die durch diese Formel ausgedrückte Zusammensetzung des Körpers ist ausserdem durch seine Zersetzungspprodukte controllirt und bestätigt worden. Der Körper, mit Wasser sehr langsam erwärmt, wird sofort zu Rhodanammonium und Kohlensäure zersetzt. Bei schnellem Erwärmen ist die Zersetzung so plötzlich, dass ein Theil des Schwefels abgeschieden wird. Mit wässrigem Ammoniak übergossen entsteht unter starkem Aufbrausen Rhodanammonium. Die Menge des durch die Zersetzung des Körpers mittelst Wasser erhaltenen Rhodanammoniums ist quantitativ. Dasselbe wurde nach dem Eindampfen beinahe zur Trockene als Silbersalz gefällt und gewogen. Unter zahlreichen Bestimmungen erhielt ich z. B. aus 0.2735 Grm. Substanz mit Wasser, dem zwei Tropfen Ammoniak zugesetzt wurden (die Zersetzung ist dann glatter und leichter) 0.3784 Grm. Sulfocyan-

silber, entsprechend 62.8 pCt. Sulfocyanammonium. Die Theorie verlangt 63.3 pCt.

Wie oben gesagt, enthält die ätherische Lösung ausser dem neuen Körper noch Sulfocyanammonium, freie Oxalsäure und freien Schwefel gelöst. Diese Körper wurden rein dargestellt und durch die Analyse identificirt. Es war nun die Frage, ob diese Körper als Nebenprodukte aus dem Quecksilberfulminat, oder durch weitere Zersetzung des gebildeten Salzsäurederivates entstanden sind. Zur Entscheidung wurde der neue Körper in ätherischer Lösung durch längere Zeit mit Schwefelwasserstoff behandelt; schon nach kurzer Zeit konnte man Rhodanammonium nachweisen, und nach Verlauf von mehreren Stunden enthielt die Lösung neben Rhodanammonium Oxalsäure und freien Schwefel, wodurch dargethan ist, dass der Körper unter weiterer Assimilation von Schwefelwasserstoff zu Rhodanammonium, Oxalsäure und Schwefel, nach der Gleichung



Durch Reduction der Nitrogruppe etwa entstandene Amine konnten nicht gefunden werden.

Dass der Körper die Nitrogruppe enthält, zeigt die Reaction mittelst Chlorkalk, mit dem der Körper erwärmt Chlorpirkin entwickelt.

2. Eine neue Bildung der Fulminursäure, und über das Nitroacetonitril.

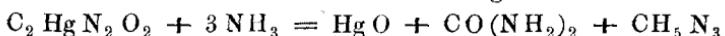
Um über die chemische Natur der dem Quecksilberfulminat zu Grunde liegenden Knallsäure in jeder Beziehung ein vollständiges Bild zu erhalten, war es nothwendig, auch die Bildung und Constitution der von Liebig und Schischkoff aus Quecksilberfulminat mittelst Chloralkalien gewonnenen eigenthümlichen Säure, der Fulminursäure, in's Klare zu stellen.

In diesen Berichten (VIII, 518) habe ich nachgewiesen, dass das Quecksilberfulminat durch wässriges Ammoniak in Harnstoff und Guanidin zerlegt wird. Merkwürdig und vollkommen abweichend ist die Wirkung des alkoholischen Ammoniaks auf diesen Körper. Derselbe bei 80° mit in Alkohol gelöstem Ammoniak in geschlossenem Gefäss digerirt giebt keine Spur Harnstoff noch Guanidin, sondern neben kohlensaurem Ammoniak und Spuren einer in der alkoholischen Lösung enthaltenen Nitroverbindung nur Fulminursäure als basische Quecksilberverbindung, die aus dem Quecksilberoxyd niederschläge mittelst heissem Wasser, noch mit einem Cyan und Ammoniak enthaltenden Körper ausgezogen werden kann. Die eingedampfte Lösung lässt einen Körper von krystallinischem und zugleich käsigen Aussehen zurück, der sich nach öfterem Auflösen und Eindampfen

in schwerlösliches, basisches Quecksilberfulminat zersetzt, das durch die Analyse als solches festgestellt wurde. Bei der Analyse gab der käsige Körper keine constanten Zahlen. Er entwickelt mit Säuren Blausäure. Mit Schwefelwasserstoff zersetzt giebt er Quecksilbersulfid, Ammoniumfulminat und Blausäure; mit Salmiaklösung gekocht Ammoniumfulminat und Quecksilberchlorid.

Diese Umsetzungen geben einen sichern Fingerzeig, dass der Körper eine Doppelverbindung, bestehend aus basischem Quecksilberfulminat und einem aus Cyan und Ammoniak zusammengesetzten Körper ist.

Da die Zerlegung des Quecksilberfulminates zu Harnstoff und Guanidin im Wesentlichen nach der Gleichung:



vor sich geht, der Mitwirkung des Wassers also nicht bedarf, ist es schwer einzusehen, warum gerade in alkoholischer Ammoniaklösung bei Abwesenheit von Wasser ein Körper (kohlensaures Ammoniak) entsteht, zu dessen Bildung im gegebenen Falle Wasser unbedingt nothwendig ist. Jedenfalls muss Alkohol dem Zerfallen des Quecksilberfulminates hinderlich sein, was die Ursache zur Bildung eines Fulminats sein mag.

Hiermit ist aber gezeigt, dass die Bildung eines Fulminates nicht gerade von der Einwirkung der Chloralkalien auf Fulminat abhängt.

Um der Constitution der Fulminursäure näher zu kommen, wurde, da ich mir dieselbe aus der Knallsäure durch Wasseraufnahme, gerade wie den Körper $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ aus Knallsäure und Schwefelwasserstoff entstanden dachte, demnach als ein Harnstoffderivat ansah, ver-

sucht, den Harnstoffrest $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{O}$ in Form von Kohlensäure und Ammoniak abzuspalten; dies suchte ich am einfachsten durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak zu erreichen. Die Zersetzung erfolgt bei 150° . Man erhält eine gelblichrothe Lösung, in der ausser Ammoniumcarbonat nur flockige, amorphe, in kaltem Wasser schwer, in Alkalien mit dunkelrother Farbe lösliche Körper vorhanden sind, die zur Untersuchung nicht einladen. Verdünnte Salzsäure giebt nicht bessere Resultate.

Ein hierzu geeignetes Reagens fand sich jedoch in der englischen concentrirten Schwefelsäure. Uebergiesst man fein zerriebenes Ammoniumfulminat in kleinen Portionen mit dem 5—6fachen Gewicht englischer Schwefelsäure, so erwärmt sich die Masse lebhaft, und Kohlensäureentwicklung beginnt. Lässt man nach Vertheilung der Masse stehen, ohne durch Umschwenken zu mischen, oder erwärmt

man etwas unvorsichtig, so wird die Kohlensäureentwicklung so heftig, dass die Masse stark aufschlämt, und mit der CO₂ entweicht ein Nase und Augen heftig angreifender Körper, der, wenn die Reaction in einem zweckmässigen Apparate vorgenommen wird, als ölige Tropfen, die nach einiger Zeit krystallinisch erstarren, erhalten werden kann.

Der Körper ist farblos, durchsichtig und bildet centimeterlange Krystalle, die sich leicht verflüchtigen, etwas über 40° schmelzen und nur bei viel niederer Temperatur wieder erstarren. Er löst sich sehr leicht in Aether und in Alkohol, in Wasser bildet er ölige, untersinkende Tropfen. Am Platinblech entzündet er sich leicht und verbrennt mit einer ungemein hell leuchtenden Flamme, die viel Aehnlichkeit mit Magnesiumlicht hat.

Der Körper ist Nitroacetonitril und konnte ich ihn bis jetzt, da ich noch nicht grössere Mengen gewonuen habe, nicht genau studiren, doch habe ich einen isomeren oder polymeren Körper, der sich durch längere Einwirkung der Schwefelsäure auf denselben bildet, näher untersucht.

Wird nämlich die Wirkung der Schwefelsäure auf Ammoniumfulminurat durch Umschwenken und Kühlen des Gefäßes gemässigt, und nur zeitweise und mässig durch Erwärmen die Entwicklung der CO₂ begünstigt, so tritt schliesslich ein Zeitpunkt ein, in dem die klare und durchsichtige Lösung selbst bei stärkerem Erwärmten keine Gasblasen mehr entwickelt. Lässt man abkühlen und verdünnt hierauf mit viel Wasser, so fällt ein weisser, krystallinischer Körper in ziemlicher Menge aus. Der Körper wird abfiltrirt, gewaschen und schliesslich aus kochendem Wasser umkrystallisiert. Das schwefelsaure Filtrat enthält viel Ammoniak. Der Körper ist, wie seine Analyse beweist, ebenfalls Nitroacetonitril. Die Formel C₂H₂N₂O₂ verlangt:

Berechnet.	Gefunden.
C 28.02	27.9
H 2.44	2.3
N 32.4	32.6.

Der Körper ist in kaltem Wasser, Aether und Alkohol vollkommen unlöslich, löst sich jedoch in heissem Wasser sowie auch in concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure, selbst in rauchender unverändert, und wird aus diesen Lösungen durch Wasser wieder gefällt. Die wässrige Lösung röthet blaues Lakmus. Am Platinblech schmilzt er anfangs und verpufft darauf; im Röhrchen schmilzt er bei 216° unter Zersetzung.

Aus seiner wässrigen Lösung fällt von den Quecksilberoxydsalzen nur das salpetersaure Salz einen weissen, flockigen Niederschlag. Mit Silbernitrat entsteht ein weisser, amorpher Niederschlag, der besonders beim Erwärmten schnell schwarz wird.

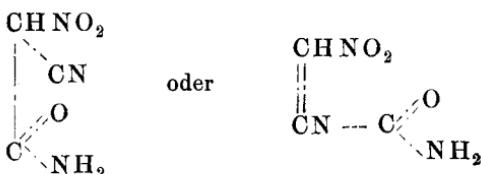
Die Quecksilberverbindung enthält bei 100° getrocknet 53.31 pCt. Hg. Die Formel $(C_2HN_2O_2)_2Hg$ verlangt 54.05 pCt. Hg. Es ist demnach nur ein Atom Wasserstoff, wie dies bei den V. Meyer'schen Nitrofettkörpern der Fall ist, durch Metall vertretbar, und demnach ist der Körper mit Knallsäure nicht identisch.

Die Quecksilberverbindung ist in heissem Wasser schwer löslich und verpufft am Platinblech.

Mit Baryhydrat gekocht, wird das Nitroacetonitril unter lebhafter Ammoniakentwicklung zersetzt, zugleich entsteht $BaCO_3$; auch ist Cyangeruch wahrnehmbar. Der überschüssige Baryt wurde mit CO_2 entfernt und die Lösung eingedampft. Es wurde ein sehr schön krySTALLISIRENDES, wasserfreies Barytsalz erhalten, das 32.3 pCt. Ba enthält. Das Silbersalz (aus Barytsalz mit Silbernitrat) giebt 51.8 pCt. Ag. Aus letzteren lässt sich mittelst Schwefelwasserstoff ein saurer Körper gewinnen, der, eingedampft, ähnlich der Fulminursäure amorph erstarrt, in Wasser, Aether und Alkohol löslich ist und am Platinblech verpufft. Die Natur dieses Körpers bin ich soeben im Begriffe festzustellen.

Mit Zinn und Salzsäure wird Nitroacetonitril schnell reducirt, aus dem entzinnten und salmiakhaltigen Rückstand lässt sich mit Alkohol ein syruperhaltiger Körper gewinnen, der, mit der Isocyan-reaction geprüft, starken Carbylamingeruch entwickelt, demnach ein primäres Amin enthält.

Die Entstehung von Nitroacetonitril, CO_2 und NH_3 aus Fulminursäure, ferner die Bildung von Dibromnitroacetonitril, CO_2 und NH_3 aus demselben Körper mittelst Brom, sowie ihre Ähnlichkeit in vieler Beziehung mit den Amiden zeigt, dass der Fulminursäure nur eine der beiden Formeln:



zukommen kann. Sie ist ein Harnstoffderivat wie der Körper aus Quecksilberfulminat und Schwefelwasserstoff, mit dem Unterschiede, dass sie an Stelle eines Wasserstoffs, Cyan enthält.

3. Constitution der Körper von der Formel $C_6H_{11}N_9O_3$ und $C_7H_{13}N_{11}O_3$.

Beim Studium der Einwirkung des wässrigen Ammoniaks auf Quecksilberfulminat¹⁾ hatte ich, neben Harnstoff und Guanidin, Nitro-

¹⁾ Diese Berichte VIII, 520.

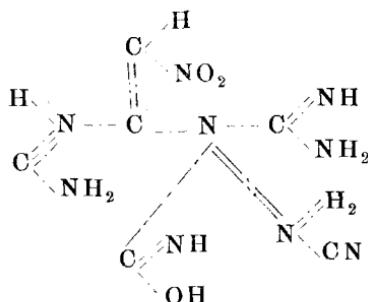
körper von sehr complicirter Zusammensetzung, doch mit ausgezeichneter Krystallisationsfähigkeit begabt, erhalten, deren Zusammensetzung festgestellt und die Salze untersucht worden, ihre rationelle Zusammensetzung jedoch unerforscht blieb.

Seitdem ich erfahren, dass Quecksilberfulminat mit alkoholischem Ammoniak nur Fulminursäure gibt, lag der Gedanke nahe, anzunehmen, dass diese Säure auch bei Anwendung von wässrigem Ammoniak entstehen müsse, dass sie jedoch mit vorhandenem Guanidin, oder Guanidinresten weitere Verbindung eingehe, und jenen complicirten Körper erzeuge. Demzufolge wären diese Körper Derivate der Fulminursäure. In der That wurden, als ich den Körper $C_6H_{11}N_9O_3$ mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohr auf etwa 120° bis zur vollständigen Lösung erhitzte, neben CO_2 und NH_3 dieselben flockigen, braunen Körper erhalten, die die Fulminursäure unter denselben Bedingungen liefert. In der alkoholischen Lösung war jedoch noch eine grosse Quantität Guanidin vorhanden, das durch Eindampfen und öfters Auflösen in Alkohol ziemlich farblos erhalten wurde. Mit Salzsäure gesättigt und mit Goldchloridlösung zusammengebracht, krystallisierte sofort das prachtvolle Golddoppelsalz in langen Krystallen aus, das durch eine Goldbestimmung als solches ausser Zweifel gestellt wurde, dasselbe Resultat wurde mit dem in Nadelchen krystallisirenden Körper $C_7H_{13}N_{11}O_3$ erhalten.

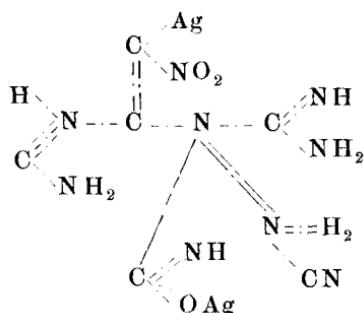
Ein weiterer Beweis, dass diese Körper Derivate der Fulminursäure sind, liefert die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf dieselben. Wie bei der Wirkung der Schwefelsäure auf Ammoniumfulminurat angegeben wurde, entwickelt sich auch hier Kohlensäure, und ein die Augen heftig angreifender Körper (öliges Nitroacetonitril). Wird die Reaction bis zum Aufhören der Kohlensäureentwickelung fortgeführt und die gelbliche, klare Lösung mit Wasser verdünnt, so fällt sofort in Wasser unlösliches, krystallinisches Nitroacetonitril nieder, das in jeder Beziehung mit aus Ammoniumfulminurat gewonnenem übereinstimmt.

Die schwefelsaure Lösung enthält außerdem viel Ammoniak. Dass diese Körper Fulminurate sind, die Guanidinreste enthalten, welche durch den fünfwerthig gewordenen Stickstoff des Cyans gebunden werden, lässt sich kaum bezweifeln.

Die Constitution des Körpers $C_6H_{11}N_9O_3$ liesse sich etwa durch die Formel:



und sein Silbersalz durch



wiedergegeben. Der Körper $C_7H_{13}N_{11}O_3$ enthält noch ein Molekül $CNNH_2$ mehr.

Ich würde für diese Körper den Namen „Fulmiguanurate“ vorschlagen, wovon ich den ersten, da sein Molekül unzweifelhaft dreimal den Guanidinrest enthält „Fulmitriguanurat“, den um ein Molekül mehr enthaltenden „Fulmitetraguanurat“ nennen würde.

4. Doppelsalze des Quecksilberfulminats.

Die Lösungen mehrerer Salze, wie die des Cyankaliums, Sulfo-cyankaliums und Ammoniums und Kaliumpnitrits lösen Quecksilberfulminat mehr oder weniger leicht auf, und aus den Lösungen lassen sich oft schön krystallisierte Verbindungen isoliren, die, wie ihre Untersuchung gelehrt, Doppelsalze des Fulminats sind.

Ich habe bis jetzt die Doppelsalze mit Cyankalium, Sulfocyan-kalium und Ammonium untersucht.

Das Quecksilberfulminatecyankalium ist nach der Formel $C_2HgN_2O_2 + CNK$ zusammengesetzt. Es wird leicht erhalten, wenn man in eine etwas warme, concentrirte Cyankaliumlösung Quecksilberfulminat einträgt, so lange, als dasselbe noch gelöst wird. Die Lösung geht sofort und leicht vor sich. Wie festgestellt wurde, löst ein Molekül Cyankalium genau ein Molekül Fulminat. Die Lösung ist grünlich gelb; dieselbe wird filtrirt und aus dem Filtrat er-

hält man alsbald eine Menge nadelförmiger Krystalle, die, aus wenig Wasser umkristallisiert, leicht rein zu erhalten sind. Das Doppelsalz löst sich sehr leicht in kaltem Wasser, auch in Alkohol. Aus der wässerigen Lösung kann dasselbe nicht durch Eindampfen erhalten werden, da es bei einer gewissen Concentration selbst am Wasserbade unter knisterndem Geräusch, und unter Zurücklassen einer grauen, harten Rinde zersetzt wird. Sättigt man die Lösung des Doppelsalzes bis zur Zersetzung des Cyankaliums mit einer verdünnten Säure, so fällt das Fulminat unverändert als schneeweisses, krystallinisches Pulver nieder. Zur Darstellung des chemisch reinen Quecksilberfulminates habe ich mich immer dieser Methode bedient.

Die Analyse des Doppelsalzes ergab:

Für $C_2 Hg N_2 O_2 + CNK$

Berechnet.	Gefunden.
Hg 57.3	57.02.

Quecksilberfulminatsulfocyanatum. Sulfocyanatum löst das Fulminat selbst in der Wärme nur in geringen Mengen. Das Doppelsalz bildet schön ausgebildete, in kaltem Wasser schwerlösliche Blättchen, die beim Umkristallisiren aus heissem Wasser theilweise in ihre Componenten zerlegt werden. Das Salz kann in geringer Menge leicht erhalten werden, wenn man in eine etwas erwärmte Sulfocyanatumlösung Fulminat einträgt, unter öftrem Umschütteln stehen lässt, und die noch warme Lösung filtrirt. Es scheiden sich alsbald Blättchen aus, die mit etwas Fulminat verunreinigt sind, wo von sie sich leicht durch Decantiren trennen lassen.

Die Formel $C_2 Hg N_2 O_2 + CN SK$ verlangt 53.49 pCt. Hg; gefunden wurden. 52.54 pCt. Hg.

Quecksilberfulminatsulfocyanammonium, wie das Kaliumsalz zusammengesetzt, wird aus einer Lösung von Sulfocyanammonium und Quecksilberfulminat erhalten. Dasselbe bildet ähnliche Blättchen, wie das Kaliumdoppelsalz und ist in Wasser etwas weniger leicht zersetzblich.

Leutschau in Ober-Ungarn. Chemisches Laboratorium.

210. W. Markownikoff: Ueber die normale Pyroweinsäure.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 20. Mai.)

Der Pariser Correspondent dieser Berichte theilt über eine neue Säure mit, welche Hr. Reboul aus normalem Propylenbromid erhalten hat¹⁾. Schon seit einem Jahre habe ich die normale Pyro-

¹⁾ Diese Ber. IX, 640.