

65. Paul Seidel: Zur Kenntniss des Fulminursäure I.

[Mittheilung aus dem Laboratorium des Prof. Schmitt, Dresden.]

(Eingegangen am 5. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Seit den Ehrenberg'schen Arbeiten über die Liebig-Schischkoff'sche Fulminursäure hat sich Niemand mehr mit dieser Säure beschäftigt, obwohl gerade sie in mehr als einer Beziehung zu neuer Arbeit herausfordert.

Vor allen Dingen war es die Esterification der Säure, welche den bisherigen Bearbeitern Schwierigkeiten entgegenseztes.

Liebig giebt (Ann. Chem. Pharm. 95, 290) an, dass er einen Ester der Säure nach den gewöhnlichen Methoden nicht habe erhalten können. A. Steiner berichtet (diese Berichte V, 382), dass das Silbersalz mit Jodäthyl behandelt keinen Ester giebt. Schischkoff stellte (Ann. Chem. Pharm. 97, 61) fest, dass durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in Alkohol, welcher das Kaliumsalz der Fulminursäure suspendirt enthält, ein esterartiger Körper entsteht; dieser ist aber nach Ehrenberg, (Journ. für prakt. Chem. [2] 32, 106) nicht der Ester der Fulminursäure, sondern bereits ein Zersetzungssproduct.

Meine Untersuchungen nun haben zum wahren Ester der Fulminursäure geführt. Es liegt die Sache folgendermaassen: Erhitzt man das Silbersalz mit Jodäthyl am Rückflusskühler, so ist eine Veränderung des Silbersalzes kaum wahrzunehmen; filtrirt man jedoch eine Probe ab, so krystallisiert nach dem Verdunsten des Jodäthyls sofort in schönen, grossen Blättern, wenn auch in geringer Menge der Ester der Fulminursäure aus. Auch bei längerem Kochen bleibt die Ausbeute eine ziemlich geringe.

In quantitativer Ausbeute erhält man den Ester, wenn man das Silbersalz mit Jodäthyl im geschlossenen Gefässe auf etwa 80—90° erwärmt. Nach wenigen Minuten schon ist die Umsetzung vollendet. Da der Ester aber im Jodäthyl auch in der Hitze sehr schwer löslich ist, setzt man als Lösungsmittel von vornherein zweckmässig etwa das gleiche Volumen Aceton zu. Zum Umkrystallisiren eignet sich am besten Chloroform, dem man etwas Aceton zugesetzt hat.

In Aether, Jodäthyl, Ligroïn, Petroläther, Benzol, kaltem Wasser und Alkohol ist der Ester sehr schwer, in heissem Wasser und Alkohol ziemlich leicht, in Aceton sehr leicht löslich. Ebenso löst er sich in conc. Mineralsäuren und fällt beim Verdünnen unverändert wieder aus.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

0.1418 g lieferten 32.0 ccm bei 11° und 762 mm.

Ber. für C ₃ H ₂ N ₃ O ₂ (OC ₂ H ₅)	Gefunden
N 26.75	26.95 pCt.

Der Ester schmilzt bei 133°; unmittelbar darüber tritt unter heftiger Gasentwicklung Zersetzung ein. Uebrigens findet auch schon unter 100° bei längerem Erwärmen partielle Zersetzung statt.

Eine äusserst merkwürdige Umsetzung erleidet der Ester bei längerem Kochen mit Wasser und Alkohol. Es tritt hierbei Aldehyd auf, und in der Lösung befindet sich eine neue Säure, welche beim langsamem Verdunsten aus wässriger Lösung mit 1 Mol. Krallwasser in grossen, farblosen, an der Luft verwitternden Nadeln krystallisiert.

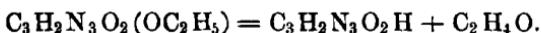
Die wasserfreie Säure schmilzt bei 184° und ist in Wasser, Aceton und Alkohol sehr leicht löslich.

Die Analyse ergab:

0.5657 g der wasserhaltigen Säure verloren 0.0780 g Wasser,
0.4181 g der wasserfreien Säure gaben 0.4900 g Kohlensäure und 0.1013 g Wasser.

Ber. für C ₃ H ₂ N ₃ O ₂ + 1 aq	Gefunden
H ₂ O 13.74	13.79 pCt.
Ber. für C ₃ H ₂ N ₃ O ₂	Gefunden
C 31.86	31.96 pCt.
H 2.66	2.69 »

Die Bildung der Säure, welche also ein Atom Sauerstoff weniger enthält als die Fulminursäure, hat demnach nach der Gleichung stattgefunden



Die Säure ist einbasisch; sie gibt ein schwach gelb gefärbtes Ammonsalz und ein gelbes Silbersalz, welches sich aus Wasser jedoch nur unter partieller Zersetzung umkrystallisiren lässt.

Ob und wie diese neue Säure und auch der Ester durch neue Umsetzungen zur Aufklärung der Constitution der Fulminursäure beitragen können, wird die weitere Untersuchung lehren.