

265. A. F. Holleman: Ueber die Structurformel der Fulminate und über das »Dibromnitroacetonitril«.

(Eingegangen am 2. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Theoretisches.

In einer Abhandlung, welche im Rec. des trav. chim. des Pays-Bas ¹⁾ veröffentlicht worden ist, habe ich verschiedene Beweise dafür beigebracht, dass die Structurformel des Quecksilberfulminats durch

$\text{Hg} < \begin{array}{c} \text{C} : \text{N} \cdot \text{O} \\ \text{C} : \text{N} \cdot \text{O} \end{array}$ ausgedrückt werden kann. Es war die Analogie in

Eigenschaften vom Fulminat einerseits, und von den Dinitrosacylen (Glyoximhyperoxyden) anderseits — in welchen die Anwesenheit

einer Gruppe $\begin{array}{c} \text{C} : \text{N} \cdot \text{O} \\ \text{C} : \text{N} \cdot \text{O} \end{array}$ durch meine Versuche als bewiesen angesehen

werden kann — welche zu dieser Ansicht führte. Diese Analogie erstreckt sich:

1. auf die Explosivität beider Verbindungen. Sie findet in der vorgeführten Structur ihre Erklärung im Charakter eines Hyperoxyds, welche dieselbe zeigt, und was das Fulminat betrifft, in der Metallkohlenstoffbindung.

2. auf die Bildung von Hydroxylamin aus beiden Körpern bei der Behandlung mit Salzsäure.

3. auf die Bildung von Harnstoff- und Guanidinderivaten bei der Einwirkung von Ammoniak und Anilin auf Fulminat, sowie auf Dinitrosacyl.

Bei der Annahme dieser Structur kann auch die Bildung des Fulminats analog derjenigen der Dinitrosacyle aufgefasst werden. Gleichwie diese durch die Einwirkung von Salpetersäure auf 2 Moleküle $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ entstehen, kann man sich vorstellen, dass das Fulminat sich aus 2 Molekülen Aldehyd $\text{H} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ bildet, welches durch die Oxydation von Alkohol entsteht: $2 \text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \rightarrow \text{R} \cdot \text{CO})_2 \cdot \text{C}_2 \text{N}_2 \text{O}_2$; $2 \text{H} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \rightarrow \text{Hg} \cdot \text{C}_2 \text{N}_2 \text{O}_2$. Es würden also die Methylgruppen von 2 Aldehydmolekülen sein, welche, wie bei den Ketonen, die Gruppe $\text{C}_2 \text{N}_2 \text{O}_2$ des Fulminats bilden.

Dagegen befürwortet Scholl in seiner Habilitationsschrift die Formel $\begin{array}{c} \text{C} : \text{NO} \\ \text{C} : \text{NO} \end{array} > \text{Hg}$ für das Fulminat, und zwar aus sehr wichtigen Gründen. Dennoch scheint mir diese Steiner'sche Formel noch nicht endgültig bewiesen. Denn die Reactionen des Fulminats sind im Allgemeinen gerade so gut durch die Ringformel wie durch die

¹⁾ Rec. trav. chim. 11, 237.

Steiner'sche zu erklären; dagegen sind die Bildung des Fulminats und sein Verhalten zu concentrirter Salpetersäure sehr schwierig mit diesen letzteren, aber sehr leicht mit den ersteren zu verstehen. Es möge dies hier zunächst ganz kurz gesagt werden.

a) Quantitative Umwandlung in Hydroxylamin und Ameisensäure. Scholl hat durch Behandlung von Fulminaten mit concentrirter Salzsäure gezeigt, dass diese Verbindungen nicht direct entstehen, sondern dass als Zwischenstufe eine äusserst zersetzbare Verbindung erhalten werden kann, welche die Formel $C_2H_2N_2O_2 \cdot 2HCl$ hat, und welche sich in Fulminate zurückverwandeln lässt. Die einfachste Deutung dieser Erscheinungen ist, dass man diesem Körper

die Structur $\begin{array}{c} C:NOH \\ \vdots \\ C:NOH \end{array} \cdot 2HCl$ und dem Fulminat die Steiner'sche

Formel giebt. Bei der Annahme der Ringformel wird die Erklärung also: Nach Scholl (Hab.-Schr. S. 70) sind die Dialkylderivate des Glyoximhyperoxyds als mit schwach basischen Eigenschaften begabte Körper zu betrachten. Die Möglichkeit ist dadurch gegeben, dass auch das Glyoximhyperoxyd schwach basisch ist, wonach das Zwischenproduct

$\begin{array}{c} H:C:N \cdot O \\ \vdots \\ H:C:N \cdot O \end{array} \cdot 2HCl$ sein würde. Bei gewöhnlicher Temperatur langsam, bei höherer rasch, vollzieht sich die Umwandlung dieses sehr labilen

Körpers in $\begin{array}{c} C:NOH \\ \vdots \\ C:NOH \end{array}$ und gleichzeitig damit seine Spaltung in Ameisensäure und Hydroxylamin.

b) Bildung von Chlorcyan und Chlorpikrin bei der Einwirkung von Chlor und Wasser. Dieser Process ist, wie ich früher zeigte¹⁾, sehr complicirter Natur. Vorläufig wird man, auch bei Annahme der Ringformel, die Betrachtungen Scholl's (Hab.-Schr. S. 60) über diesen Punkt beibehalten können. Ein kleiner Theil des Fulminats würde dabei vielleicht auf folgende Weise angegriffen werden

können: $Hg \times \begin{array}{c} C:N \cdot O \\ \vdots \\ C:N \cdot O \end{array} \longrightarrow CCl_3NO_2 + CNCl.$

c) Spaltung in *i*-Cyansäure, woraus sich dann die Bildung von Guanidin- und Harnstoffderivaten erklärt. Sie findet eine vollständige Analogie in der Bildung des Phenylisocyanats aus Diphenylglyoximhyperoxyd, und in den oben unter 3 angeführten Reactionen des Diphenyldinitrosacyls (Dibenzoylglyoximhyperoxyd).

d) Bildung des »Dibromnitroacetonitrils«. Sie findet statt durch directe Substitution von Quecksilber durch Brom.

e) Verhalten des Fulminats gegen concentrirte Salpetersäure. Scholl fand (Hab.-Schr. S. 53, Note), dass Quecksilber-

¹⁾ Rec. trav. chim. 10, 77.

fulminat in concentrirter Salpetersäure gelöst werden kann und durch Verdünnen mit Wasser unverändert wieder ausfällt. Wenn man be-

denkt, dass der Ring $\begin{array}{c} \text{C:N.O} \\ \text{C:N.O} \end{array}$ sich bildet unter Einwirkung von concentrirter Salpetersäure, und dass die Verbindungen $(\text{R.CO})_2 \cdot \text{C}_2\text{N}_2\text{O}_2$ gegen concentrirte Salpetersäure sehr beständig sind; dass dagegen Körper mit zwei benachbarten C:NOH -Gruppen sehr leicht durch Oxydation den Ring $\text{C}_2\text{N}_2\text{O}_2$ bilden, so ergibt sich, dass hier die Ringformel sehr im Vortheil ist.

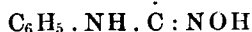
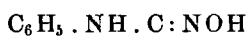
f) Ein weiteres Argument gegen die Ringformel sieht Scholl in dem verschiedenen Verhalten des Fulminats und des »Dibromnitroacetonitrils«. Dieses ist aber beständig; bei seiner Zersetzung mit Salzsäure giebt es Oxalsäure. Das Fulminat dagegen ist unbeständig, und giebt keine Oxalsäure. Die erste Verschiedenheit kann, wie mir scheint, hier kaum als Argument benutzt werden; die Metallalkylene z. B. explodiren heftig; ihre entsprechenden Halogenverbindungen sind beständig. Aber auch der andere Grund scheint mir wenig beweisend; denn die Bildung von Oxalsäure aus Fulminat ist versucht worden durch die Einwirkung von heisser verdünnter Schwefelsäure. Unter diesen Umständen wird die freie Knallsäure (Ringformel) sogleich in oben unter a) angegebener Weise sich umlagern und zerfallen müssen. Diese Umlagerung wird aber sofort unmöglich, wenn die Wasserstoffatome durch ein anderes Atom oder eine andere Atomgruppe (wie Brom, Benzoyl, Alkyl u. s. w.) ersetzt sind.

Die Ringformel scheint mir daher bis jetzt ebenso viel Berechtigung zu haben als die Steiner'sche; eine sichere Entscheidung zwischen ihnen steht noch aus. Jedenfalls aber ist die Kenntniss der Structur der Fulminate so weit vorgerückt, dass nur noch von einer Wahl zwischen diesen beiden Formeln die Rede sein kann. Ich glaube, dass die unten folgende Untersuchung des sogenannten Dibromnitroacetonitrils eine neue Bestätigung für diese Ansicht ist.

Scholl zeigte, dass diese Verbindung durch Erhitzen mit Salzsäure BrH , NH_2OH , NH_3 und Oxalsäure giebt. Hiernach würde,

ausser der Formel $\begin{array}{c} \text{Br.C:N.O} \\ \text{Br.C:N.O} \end{array}$, auch noch die Kekulé'sche, $\text{CBr}_2 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{CN}$, möglich sein.

Durch Einwirkung von Anilin auf den genannten Körper erhielt ich eine Verbindung $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2$, welche nach ihrem Verhalten kaum anders als das Dioxim des Oxanilids aufgefasst werden kann:



Dies ist nur durch die Ringformel zu deuten, sodass das »Dibromnitroacetonitril« in der Folge den Namen Dibromglyoximperoxyd erhalten muss.

Experimentelles.

Zunächst habe ich mich davon überzeugt, dass das Moleculargewicht des Dibromglyoximperoxyds wirklich der Formel $(\text{BrCNO})_2$ entspricht¹⁾. Eine Lösung von 2.46 pCt. in Eisessig gab eine Schmelzpunktsdepression von 0.37, woraus für das Moleculargewicht folgt 260, berechnet 244. Die Einwirkung des Anilins geschah derart, dass 3 g $\text{Br}_2 \cdot \text{C}_2\text{N}_2\text{O}_2$ mit 9 g Anilin im Wasserbade während $\frac{1}{2}$ Stunde erhitzt wurden. Die Masse war teigartig und schwarz geworden; beim Zufügen von verdünnter Schwefelsäure zu einer kleinen Probe war der äusserst stechende Geruch des Dibromglyoximperoxyds nahezu verschwunden. Es wurde nun verdünnte Salzsäure zugegeben, einige Minuten im Wasserbade digerirt und filtrirt. Durch Zufügen von concentrirtem Ammoniak fällt aus dieser salzsauren Lösung, ausser Anilin, das Einwirkungsproduct, welches hierunter beschrieben worden ist. Das Anilin wird durch einen Dampfstrom entfernt, der zurückbleibenden Flüssigkeit, nach Abkühlung, noch ein wenig Ammoniak zugegeben, wodurch noch etwas der neuen Verbindung ausfällt, und filtrirt. Sie wird wieder in Salzsäure aufgenommen, diese Lösung durch Thierkohle entfärbt, wieder mit Ammoniak gefällt, und aus sehr wenig kochendem Eisessig umkrystallisirt, wobei man vorthellhaft bis zu eben beginnender Trübung etwas Wasser zugeibt. Diese einzelnen Operationen sind zur vollständigen Reinigung des Productes meistens ein- bis zweimal zu wiederholen. Ein Abwaschen der Verbindung mit wenig Aether kann dabei die Reinigung beschleunigen. Die Ausbeute ist nicht gross und die mühsame Reinigung macht dieselbe noch geringer.

Der Körper verhält sich, wie aus Obigem hervorgeht, wie eine schwache Basis. Eine salzsaure Lösung lässt beim Verdampfen über Kalk die Verbindung frei zurück. Fügt man aber zu ihrer concentrirten salzsauren Lösung noch concentrirte Salzsäure, so bilden sich Krystalle, welche wohl das Salzsäuresalz sind. Mit Essigsäure giebt sie keine Verbindung, da die aus salzsaurer Lösung gefällte (I) denselben Stickstoffgehalt zeigte wie die aus Essigsäure krystallisirte (II). Aus einer Lösung in Salzsäure fällt Natriumacetat die freie Verbindung.²⁾

Der Körper schmilzt unter Zersetzung bei 215° ; er krystallisirt in quadratischen Blättchen.

¹⁾ Scholl hatte dies schon vor mir gefunden (Privatmittheilung).

²⁾ Siehe: Plugge, Arch. d. Pharm. Bd. 25, 1887, welcher dasselbe für einzelne Opiumalkaloide nachwies.

Analyse: Berechnet für $C_7H_7N_2O$:

Procente: C 62.22, H 5.2, N 20.74.
Gef. » » 62.38; 62.33, » 5.1; 6.0; 5.45, » 20.8; 20.8.

Die Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult gab die Formel $C_{14}H_{14}N_4O_2$. Eine Lösung von 2.75 pCt in Eisessig gab eine Schmelzpunktdepression von 0.379; Moleculargewicht 285; berechnet für $C_{14}H_{14}N_4O_2$: 270.

Es wurden weiter ein Acetyl- und ein Benzoylderivat erhalten. Bringt man die Verbindung in heisses Essigsäureanhydrid, so löst sie sich auf, aber sofort fängt eine Krystallisation des Acetylderivats an. Nach dem Waschen mit kaltem Alkohol ist die Verbindung rein. Zwei Acetylgruppen sind eingetreten:

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}N_4O_2(C_2O_3H)_2$:

Procente: N 15.3.
Gef. » » (Kjeldahl) 15.8.

Diese Verbindung schmilzt unter Zersetzung ein wenig über 200° .

Das Benzoylderivat wurde nach der Baumann-Schotten'schen Methode erhalten; es erweichte bei ca. 120° und zersetzte sich bei Temperatursteigerung allmählich.

Die Verbindung $C_{14}H_{14}N_4O_2$ löst sich auch in Alkalien mit schwach gelber Farbe. Aus dieser Lösung fällt sie beim vorsichtigen Säurezusatz unverändert wieder aus. Beim Erhitzen der alkalischen Lösung entwickelt sich Carbylamingeruch. Das Diacetylderivat löst sich weder in Salzsäure noch in Kalilauge.

Die Spaltung der Verbindung $C_{14}H_{14}N_4O_2$ beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr lieferte den Beweis für die oben aufgestellte Structur. 0.5 g Substanz werden mit einigen ccm concentrirter Salzsäure übergossen und soviel Wasser zugesetzt, dass gerade Alles in Lösung geht. Diese Lösung wird 5—6 Stunden auf 130° erhitzt.

Den Inhalt des Rohrs bildet jetzt eine Flüssigkeit, in welcher eine kleine Menge Krystallblättchen schweben. Von diesen wird abfiltrirt; sie sind unlöslich in Wasser, aber lassen sich aus Eisessig umkrystallisiren. Ihr Schmelzpunkt lag bei 245° . Dies und ihr Krystallhabitus deuteten auf Oxanilid (Schmp. 245°). Um die Verbindung näher zu charakterisiren wurde sie einige Stunden mit Kalilauge im Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt. Sie ging in Lösung; diese Lösung wurde ausgeschüttelt mit Aether; dieser hinterliess ein Tröpfchen von Anilingeruch, welches die Carbylaminreaction gab. Die alkalische Lösung aber gab die Reaction der Oxalsäure.

Das Filtrat A vom Oxanilid reducirte stark schon in der Kälte Ost'sche Kupferlösung, was also auf Hydroxylamin deutete. Seine Gegenwart wurde noch näher nach der Methode von V. Meyer bewiesen (Erhitzen mit Benzophenon), wodurch das bei 140° schmelzende Oxim desselben erhalten wurde.

Das Filtrat A, alkalisch gemacht, gab Oeltröpfchen. Diese werden mit Aether ausgezogen und der Aether gut mit Wasser gewaschen. Beim Verdampfen blieben Oeltröpfchen, welche Kupferlösung nicht reducirten (Abwesenheit von Phenylhydrazin), nach Anilin rochen, und mit Essigsäureanhydrid bei 112° schmelzendes Acetanilid gaben.

Endlich gab das nunmehr alkalische Filtrat A, nach Neutralisation mit Essigsäure, mit Chlorcalcium eine Fällung von Calciumoxalat. Dies wurde durch Abfiltriren, Lösen in Salzsäure und Ausfällen mit Natriumacetat gereinigt, bei 110° getrocknet, in verdünnte Schwefelsäure gelöst und titirt mit Chamälen. Für 0.1178 g brauchte man 15.9 ccm Chamäleonlösung (ca. $\frac{1}{10}$ Normal); berechnet 15.6 ccm.

Die Verbindung $C_{14}H_{14}N_4O_2$ ist deshalb durch Erhitzen mit Salzsäure gespalten in Oxanilid (und seine Zersetzungsproducte) und Hydroxylamin, weshalb sie als das Dioxim des Oxanilids aufzufassen ist.

Das Dibromglyoximperoxyd reagirt, ausser mit Anilin, auch leicht mit anderen Verbindungen; so giebt es mit Phenylhydrazin einen schön krystallisirten Körper. Mit Natriumalkoholat setzt es sich ruhig, mit Natriumacetylessigäther heftig um. Es ist meine Absicht, dasselbe nach verschiedenen Richtungen weiter zu untersuchen.

Groningen, Mai 1893.

266. A. P. Pařízek und O. Šulc:

Ueber einige Anwendungen des Raoult'schen Gesetzes bei dem Siedepunkte von Lösungen¹⁾.

(Eingegangen am 5. Juni; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Wir haben versucht, die bekannte Siedemethode der Moleculargewichtsbestimmung in der Form, in welcher sie zuletzt von E. Beckmann²⁾ angewandt wurde, zur Lösung von verschiedenen Fragen betreffs des Zustandes von gelösten Körpern in Lösungen zu benutzen.

Es wurde im Grossen und Ganzen nach den Angaben Beckmann's (l. c.) gearbeitet. Nur wurde in dem Dampfmantel die Temperatur durch Zufügung einiger Tropfen einer höher siedenden Substanz; einige Zehntelgrade oberhalb der Siedetemperatur des Lösungsmittels gehalten, was sich während der Arbeit als sehr zweckmässig für sicheres und rasches Einstellen des Quecksilberfadens erwies.

¹⁾ Mitgetheilt der böhm. Akademie der Wissenschaften.

²⁾ Beckmann, 1890 Zeitschr. f. phys. Chem. 6, 437; 1891 ibid. 8, 223.