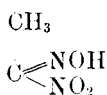
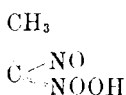


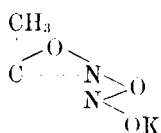
leukonitrosaurer Salze übrig, ein Ausdruck, der auch ihre Genese aus dem Erythro-Typus erläutert.



a.



b.



c.

Wenn die hier gegebene Konstitutionstformel fremdartig und analogielos anmutet, so ist zu bedenken, daß eben auch der chemische Charakter der leukonitrosaurer Salze ein eigenartiger ist, abseits von jeder Analogie mit schon bekannten Verbindungen.

## 122. Heinrich Wieland: Zwei neue Wege zur Knallsäure.

(II. Mitteilung über die Knallsäure<sup>1)</sup>.)

[Aus dem Chemischen Laborat. der Akademie der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 22. Februar 1909.)

Bei der Untersuchung der Amido-methylnitrosolsäure,  $\text{ON} \text{--} \text{C} \text{--} \text{N} \text{--} \text{OH}$ , habe ich vor einigen Jahren erwähnt, daß beim Übergießen ihrer Salze mit verdünnten Mineralsäuren ein betäubender Geruch nach Blausäure auftritt, daß diese Säure selbst aber nur in ganz minimaler Menge unter den Spaltungsprodukten nachzuweisen war. Ich knüpfte an diese Wahrnehmung die Bemerkung, die vermeintliche Blausäure sei vielleicht Knallsäure, die neben Wasser und Stickstoff aus dem Zerfall der Amido-methylnitrosolsäure nach dem Schema  $\text{ON} \text{--} \text{C} \text{--} \text{N} \text{--} \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2 + \text{C} \text{--} \text{N} \text{--} \text{OH}$  hervorgehen könne. Mit der Natur und den Reaktionen der Knallsäure besser vertraut, als damals, habe ich jetzt bei Wiederholung der Versuche mit Leichtigkeit zeigen können, daß der Zerfall in der Tat in jener Form erfolgt.

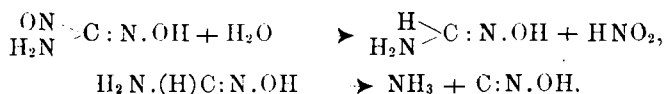
0.2 g des dunkelblauen Kaliumsalzes werden im Reagensglas mit 1 ccm 20-prozentiger Silbernitratlösung übergossen; dazu gibt man nach und nach, anfangs unter Kühlung, Salpetersäure vom spez. Gewicht 1.4. Unter heftiger Reaktion, die man gelinde dämpfen muß, geht die Spaltung vor sich, und zum Schluß ist der Inhalt des Glases zu einem Brei von Knallsilber-Nadeln erstarrt. Das Salz zeigte alle

<sup>1)</sup> I. Mitteilung: Diese Berichte **40**, 418 [1907].

Eigenschaften dieser Verbindung; zum scharfen Nachweis wurde es nach Nef<sup>1)</sup> mit 20-prozentiger Salzsäure in Formylchloridoxim,  $\text{HClC:N.OH}$ , übergeführt. Dessen ätherische Lösung gab nach einigem Stehen mit Anilin Formanilidoxim (Phenylisuretin),  $\text{H}_5\text{C}_6.\text{HN}.\text{(H)C:N.OH}$ , mit allen Eigenschaften, durch die es sein Entdecker charakterisiert<sup>2)</sup> (Eisenchlorid-Reaktion: anfangs violett, dann rot; Krystallform, Löslichkeit, Reaktionen, Reduktion von Silberlösung usw.). Den Zersetzungspunkt der aus Äther-Gasolin in glänzenden Blättchen erhaltenen Substanz fand ich bei  $133-134^\circ$ , während Nef  $138^\circ$  angibt. —

Um den skizzierten Zerfall der Nitrosolsäure auch für die anorganischen, gasförmigen Spaltstücke scharf zu beweisen, wurden sie über Kalilauge aufgefangen. 0.36 g Kaliumsalz gaben 86.2 ccm Gas, bestehend aus Stickstoff, Stickoxydul und Stickoxyd. Durch Absorption in Eisenvitriollösung wurden 14 ccm Stickoxyd, in Alkohol 11.9 ccm Stickoxydul gefunden, so daß 60.3 ccm Stickstoff übrig blieben. Dies entspricht einer Menge von ca. 85 % des theoretisch zu erwartenden Gases.

Die quantitative Bestimmung des entwickelten Stickstoffs war bei der beschriebenen Spaltung nötig, weil die Reaktion theoretisch auch stufenweise in anderer Form hätte vor sich gehen können, nämlich unter hydrolytischer Wegnahme der Nitrosogruppe als salpetrige Säure und weiterer Zerlegung des so entstehenden Formamidoxims (Isuretins) in Knallsäure und Ammoniak:



Diese Zerlegung des Formamidoxims findet, wie ich gemeinsam mit Hrn. H. Hess feststellen konnte, in der Tat statt. Da aber das anorganische Spaltstück im Gegensatz zu dem der erst geschilderten Reaktion Stickoxydul ist — ohne Zweifel aus Ammoniumnitrat hervorgegangen —, so besteht zwischen den beiden Knallsäure-Synthesen kein innerer Zusammenhang.

Die Darstellung von Knallsilber aus Formamidoxim gelingt nur nach folgender Vorschrift: 0.5 g des reinen Präparats werden im weiten Reagensglas mit 1 g fein gepulvertem Silbernitrat vermischt und mit 2 ccm Salpetersäure (D. 1.15) versetzt. Auf Zugabe von 2 ccm konzentrierter Salpetersäure (D. 1.4) setzt sehr bald die Reaktion unter Gelbfärbung und Gasentwicklung ein und steigert sich rasch zu großer Heftigkeit. Wenn sich in diesem Stadium Knallsilber abgeschieden

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **280**, 313.

<sup>2)</sup> loc. cit. S. 318.

hat, bringt man durch rasches Kühlen die Reaktion zur Ruhe und erhält so in reichlicher Menge die schönen, weißen Nadeln des Salzes.

Analyse des Rohprodukts:

0.2457 g Sbst.: 0.2320 g AgCl.

CNOAg. Ber. Ag 72.00. Gef. Ag 71.08.

Die Eigenschaften sind die bekannten (starke Explosivität, durch konzentrierte Salzsäure Spaltung in Ameisensäure und Hydroxylamin; letzteres durch die üblichen Reaktionen scharf nachgewiesen).

Das durch Umsetzung des Knallsilbers mit  $\frac{1}{2}$  Mol Chlorkalium dargestellte, aus Wasser umkrystallisierte Knallsilber-Knallkalium gab den genauen Silberwert.

0.0929 g Sbst.: 0.0579 g AgCl.

C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>KAg. Ber. Ag 46.75. Gef. Ag 46.91.

Mäßigt man die Zersetzung zu früh oder wendet schwächere Säure an, so wird Formamidoxim an der Oximgruppe in normaler Weise gespalten; unterläßt man die Bändigung der stürmisch gewordenen Reaktion, so wird das schon gebildete Knallsilber durch die starke NO<sub>2</sub>-haltige Salpetersäure wieder zerstört.

Dieser zweite Weg zur Knallsäure (Zerfall von Formamidoxim in Ammoniak und Knallsäure) ist bemerkenswert, da er gewissermaßen das elektrochemische Gegenstück zu der von Nef entdeckten Knallsäurebildung aus Formylchloridoxim (Zerfall in Chlorwasserstoff und Knallsäure) darstellt:



### 123. A. Grafmann und St. v. Kostanecki: Synthesen in der Brasan-Gruppe.

(Eingegangen am 17. Februar 1909.)

Die Tatsache, daß das Brasilin und das Hämatoxylin sich leicht und glatt in Brasanderivate überführen lassen, ließ es als wünschenswert erscheinen, die Brasangruppe synthetisch auszubauen. Leider geht die von Liebermann<sup>1)</sup> aufgefundene Bildungsweise von Oxybrasanechinonen aus Dichlor- $\alpha$ -naphthochinon und einem Phenol nur gut bei Anwendung von Resorcin und, wie wir jetzt gefunden haben,

<sup>1)</sup> Diese Berichte **32**, 924 [1899].