man die Verbrennungswärme derselben Säure, so wie sie für die feste Säure durch den Versuch gefunden und so wie sie für den flüssigen Zustand durch Interpolation berechnet ist, mit einander vergleicht. Und da die Differenz der Verbrennungswärme der flüssigen und festen Säure deren Schmelzwärme repräsentirt, so muss das Endresultat der Vergleichung um ein Beträchtliches von der beobachteten Schmelzwärme abweichen, wenn die Interpolationszahl falsch gewählt war.

Demnach ergibt sich Folgendes:

Laurinsäure, flüssig, berechnet . .	8802 cal. pro Gramm
„ fest, gefunden . . .	8738 „ „ „
Differenz . .	64 cal. pro Gramm
Schmelzwärme	44 „ „ „
Myristinsäure, flüssig, berechnet . .	9081 cal. pro Gramm
„ fest, gefunden . . .	9008 „ „ „
Differenz . .	73 cal. pro Gramm
Schmelzwärme	47 „ „ „

Es handelt sich hier nicht um eine Controlle der Zahl für die Schmelzwärme, sondern um eine solche für den Werth der Interpolationszahl. Aus diesen Zahlen ergibt sich aber, dass der durch die Interpolation begangene Fehler den Werth von 20 cal. bei der Laurinsäure und von 26 cal. bei der Myristinsäure nicht übersteigt, mithin verschwindend klein ist.

Leipzig, im Juni 1885.

Ueber Fulminursäure, I;

von

Alex. Ehrenberg.

Bei der grossen Beständigkeit der Fulminursäure und deren Salze einerseits und der Leichtigkeit andererseits, mit welcher sie durch Einwirkung der wenig eingreifenden Agentien auf Knallquecksilber entsteht, liess sich annehmen, dass der

Ergründung ihrer rationellen Zusammensetzung weniger Schwierigkeiten im Wege stehen würden, als der der Knallsäure, und dass sich von ihr aus vielleicht ein Schluss auf die Constitution letzterer würde ziehen lassen. Ich habe deshalb im Anschluss an meine früheren Versuche über die Fulminate auch die Fulminursäure in den Bereich der Untersuchung gezogen. Obgleich die Versuche noch nicht abgeschlossen sind, will ich doch das bis jetzt Ermittelte zur Kenntniss bringen, da die von mir bisher erhaltenen Ergebnisse mit denen von Divers und Kawakita im vorletzten Hefte der Berliner Berichte¹⁾ gemachten Angaben im Widerspruch stehen.

Vorerst aber noch einige Worte über die Bildung der Fulminursäure selbst.

Fulminursäure Salze werden erhalten durch Kochen von Knallquecksilber mit Haloidalkalien²⁾ oder Rhodanalkalien.³⁾ Ferner habe ich deren Bildung auch beobachtet beim Erhitzen desselben Salzes mit Schwefeläthyl bei Gegenwart von Wasser⁴⁾. Ich glaubte damals, das gebildete fulminursäure Ammon sei ein secundäres Zersetzungsprodukt, entstanden durch Einwirkung des Wassers auf ein aus dem Schwefeläthyl entstehendes Produkt. Die geringe Menge des entstehenden Schwefelquecksilbers machte dies aber unwahrscheinlich, es schien vielmehr das Wasser auf Knallquecksilber zersetzend einzuwirken. Da beim Erhitzen von Knallquecksilber mit Wasser im Rohr auf 120° in Folge der gebildeten Kohlensäure selten ein Rohr der Zertrümmerung entging, so kochte ich das Salz mit Wasser am Rückflusskühler etwa acht Stunden lang. Das Knallquecksilber hat sich dann in ein rothbraunes Pulver verwandelt, welches die Eigenschaft zu explodiren nicht mehr besitzt. Man bemerkt bereits bei dem Versuche, Knallquecksilber aus Wasser umzukrystallisiren, den Beginn einer Zersetzung, indem die erhaltenen seidenartigen feinen Nadeln stets einen rothen Schein besitzen. Auch Liebig bemerkte bereits das Ab-

¹⁾ Band 18, Refer. S. 148.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 25, 282; 97, 53.

³⁾ Dies. Journ. [2] 30, 64.

⁴⁾ Das. [2] 28, 56.

nehmen der explosiven Eigenschaften beim längeren Kochen des Knallquecksilbers mit Wasser. Das rothbraune Pulver besteht aus einem Gemisch von Quecksilberoxyd, Carbonat und Fulminat. Ganz verdünnte Säuren lösen die beiden ersteren auf und lassen das Fulminat als gelblich weisses Pulver zurück. Durch Erwärmen mit Ammoniak wird das Quecksilbersalz zerlegt, und man erhält fulminursaures Ammon. Aus dem ersten wässrigen Filtrat vom rothbraunen Quecksilberniederschlag erhält man nach Entfernung des Quecksilbers mit Schwefelwasserstoff fulminursaures Ammon. Dasselbe wurde durch das charakteristische Kupferammonsalz, sowie durch die Analyse identificirt.

0,332 Grm. Substanz gaben 111,9 Ccm. N bei 731 Mm. u. 12°.

0,282 Grm. Substanz gaben 0,1146 Grm. H_2O u. 0,254 Grm. CO_2 .

Gefunden.	Berechnet.
24,56 % C	24,66
4,50 „ H	4,11
38,62 „ N	38,36

Knallquecksilber wird also bereits durch längeres Kochen mit Wasser in Kohlensäure und fulminursaures Ammoniak zerlegt.

Divers und Kawakita sagen: „Auf fulminursaures Kali und fulminursaures Silber wirkt Salzsäure wenig ein; jedenfalls bildet sich weder Hydroxylamin noch Ameisensäure.“ — Ich habe die Einwirkung von Salzsäure auf Fulminate unter verschiedentlich Abänderung des Verfahrens untersucht und habe stets Hydroxylamin erhalten. Die Einwirkung der Salzsäure auf fulminursaures Kali ist allerdings etwas träge, fulminursaures Silber jedoch wird mit Leichtigkeit angegriffen und diente daher vorzugsweise zu den folgenden Versuchen.

Einwirkung von wässriger Salzsäure auf fulminursaures Silber.

10 Grm. fulminursaures Silber wurden mit 30 Ccm. concentrirter Salzsäure eingeschlossen und einige Stunden auf 110° erhitzt. In den Röhren zeigte sich beim Aufblasen Druck, das entweichende Gas bestand zur Hauptsache aus

Kohlensäure. Mit Palladiumlösung konnten Spuren von Kohlenoxyd nachgewiesen werden.

Der Rohrinhalt wurde zur Trockne verdampft, die Salzmasse mit Wasser aufgenommen, vom AgCl abfiltrirt, und die Lösung in einer gewogenen Schale zur Trockne gebracht. Es resultirten 7 Grm. einer weissen Salzmasse, welche aus einem Gemenge von Chlorammonium und salzsaurem Hydroxylamin bestand. Durch Ausziehen der völlig trockenen Salzmasse mit absolutem Alkohol, Verdampfen dieses und Wiederholung dieser Manipulation wurde ein Salz erhalten, welches die Reactionen des Hydroxylamins gegen Quecksilber- und Kupferlösungen auf das deutlichste zeigte. Durch wiederholtes Umkrystallisiren mehrerer derartiger Portionen wurde das salzsaure Hydroxylamin analysenrein erhalten.

0,511 Grm. Substanz gaben 1,052 Grm. AgCl = 50,92 % Cl.

0,282 Grm. Substanz gaben 49,4 Cem. N bei 730 Mm. Bar. und 7° = 20,40 % N.

NH₃O.HCl enthält 20,14 % N und 51,08 % Cl.

Das gebildete Chlorammonium wurde ebenfalls analysirt.

1,04 Grm. Platinsalz gaben 0,4525 Grm. Pt = 43,51 %.

0,91 „ „ „ 0,3928 „ „ = 43,6 %.

Platinsalmiak enthält 43,83 % Pt.

Bei einem quantitativen Versuche wurden aus 10 Grm. fulminursäuren Silbers 4,7 Grm. Chlorammonium und 2,0 Grm. salzsaures Hydroxylamin erhalten.

Unter der Annahme, dass ein Stickstoffatom der Fulminursäure als Hydroxylaminchlorhydrat und zwei Stickstoffatome als Ammonchlorid austreten würden, müsste man erhalten aus 10 Grm. Silberfulminurat 4,534 Grm. NH₄Cl und 2,903 Grm. NH₃OHCl.

Es wurde also bei dem quantitativen Versuche etwas weniger Hydroxylamin erhalten, als der Gleichung entspricht. Da sich bei der Zersetzung keine störenden Nebenproducte bilden, so habe ich zur genauen Feststellung der Menge des gebildeten Hydroxylamins dieses mit Jodlösung nach dem Verfahren von Meyeringh¹⁾ titrirt. — Es wurde

¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 10, 1940.

zu diesem Zwecke der Rohrinhalt nach der Zusetzung zur Trockne eingedampft, mit Wasser aufgenommen, vom AgCl abfiltrirt, das Filtrat auf ein bestimmtes Volum gebracht und Theile desselben titirt. Das Resultat desselben war folgendes:

10 Grm. Silberfulminurat gaben im Mittel bei der ersten Analyse
2,614 Grm. Hydroxylaminchlorhydrat.

Bei der zweiten Analyse 2,656 Grm.

Berechnet waren 2,903 Grm.

Es geht also nur ein Stickstoffatom der Fulminursäure in Hydroxylamin über.

Ogleich es wenig wahrscheinlich ist, dass mehr Hydroxylaminsalz bei dieser Zersetzung vorübergehend gebildet und secundär in Ammonsalz übergeführt werde, habe ich doch versucht, das Silberfulminurat ohne Anwendung von Druck durch Erwärmen auf dem Wasserbade mit Salzsäure zu zersetzen. Man erhält dann eine Salzmasse, welche Chlorammonium, salzsaures Hydroxylamin und freie Fulminursäure enthält. Die Fulminursäure treibt beim völligen Verdampfen die Chlorwasserstoffsäure aus dem Chlorammonium aus und bildet fulminursaures Ammon. Nach mehrmaligem Eindampfen mit Salzsäure erhält man dann aber ein Gemenge von Chlorammon, salzsaurem Hydroxylamin und nur wenig Ammonfulminurat. Es wurde hier bei quantitativen Versuchen die für ein Atom Stickstoff geforderte Menge an Hydroxylaminchlorhydrat nicht erreicht, da ein Theil der Fulminursäure der Zersetzung entgeht. Daraus ergibt sich, dass bei dem ersten Versuche durch Druck und höhere Temperatur Hydroxylaminsalz nicht in Ammonsalz umgewandelt wurde.

Knallquecksilber wird schon bei gewöhnlicher Temperatur von Salzsäure völlig zersetzt, es wurde deshalb bei einem dritten Versuche alles Erwärmen ausgeschlossen. Da die Einwirkung eine äussert träge war, so blieb das Silberfulminurat circa zehn Tage mit concentrirter Salzsäure stehen. Hierauf wurde das Chlorsilber durch Filtriren mit Glaswolle abgetrennt, und die klare Flüssigkeit durch Stehen-

lassen über Schwefelsäure, Kalk und Kali zur Trockne gebracht. Aus dieser trockenen, freie Salzsäure nicht mehr enthaltenden Masse zieht absoluter Alkohol beim Erwärmen die nicht zerlegte Fulminursäure, sowie gebildetes Hydroxylaminsalz aus, während eine neue stickstoffhaltige Verbindung zum Theil ungelöst zurückbleibt, zum Theil beim Erkalten aus dem Alkohol sofort wieder auskrystallisirt. Die Bildung von Hydroxylamin wurde hier nur durch die reducirende Wirkung auf ammoniakalische Kupferlösung und durch das Verhalten gegen Quecksilberlösung constatirt.

Die neue, Stickstoff und Kohlenstoff haltende Verbindung hat die Eigenschaften einer Säure, sie unterscheidet sich von der Fulminursäure durch die Schwerlöslichkeit in Alkohol und durch die leichtere Löslichkeit ihres Silbersalzes in Wasser. Ein vorläufiger, in der beschriebenen Weise angestellter Versuch lieferte von dieser Verbindung zu wenig, um nach Reindarstellung derselben Analysen auszuführen; in grösserem Maassstabe angestellte Versuche sind noch nicht abgeschlossen, da das Entfernen der Salzsäure über Kali etc. längere Zeit in Anspruch nimmt. Die Hauptmenge der erhaltenen Salzmasse besteht aus unzersetzter Fulminursäure; Chlorammonium hat sich selbst nicht in Spuren gebildet.

Ein weiterer Versuch wurde in der Weise abgeändert, dass 100 Grm. Silberfulminurat mit 200 Ccm. concentrirter Salzsäure zehn Tage stehen blieben, und die dann vom Chlorsilber getrennte Flüssigkeit unter Abkühlung mit Silberoxyd versetzt wurde, bis sämtliche Chlorwasserstoffsäure entfernt war und die Flüssigkeit schwach alkalisch reagirte. Die gesammte Masse wurde auf dem Wasserbade erwärmt und filtrirt. Das Filtrat lieferte beim Verdampfen ein Silbersalz, welches nach öfterem Umkrystallisiren (das vorhandene Hydroxylamin bewirkt durch seine redncirende Eigenschaft zuerst immer Schwärzung der Krystalle) als Silberfulminurat erkannt wurde.

Der nach dem Filtriren verbleibende Rückstand, zum grössten Theil natürlich aus Chlorsilber bestehend, wurde mit Wasser stark aufgekocht und nochmals filtrirt; beim

Erkalten schieden sich weisse Blättchen aus, welche in kaltem Wasser ganz unlöslich, in heissem schwer löslich sind. Auf dem Platinblech erhitzt, verbrennen sie ruhig mit Flamme, sie sind nicht silberhaltig.

Eine Analyse lieferte folgendes Resultat:

0,1585 Grm. Subst. gaben 0,0630 Grm. H_2O u. 0,1335 Grm. CO_2 , entsprechend 4,416 % H und 22,96 % C.

Eine Stickstoffbestimmung konnte wegen Mangels an Substanz zur Zeit noch nicht ausgeführt werden.

Sobald ich in Besitz grösserer Mengen dieser Verbindungen gelangt bin, werde ich deren Untersuchung fortsetzen. Die Frage, welche der Untersuchung zu Grunde lag, beantwortet sich also in der Weise, dass die Einwirkung der Salzsäure auf Silberfulminurat ohne Erwärmen überhaupt anders verläuft, als bei Anwendung von Wärme; dass bei Zersetzung des Silberfulminurates mit Salzsäure auf dem Wasserbade die Zersetzung noch keine ganz vollständige ist, sich auf keinen Fall aber mehr Hydroxylamin bildet, als bei Anwendung von Druck und höherer Temperatur, und dass sich bei Anstellung des Versuchs in letzterwähnter Weise die einem Stickstoffatom äquivalente Menge salzsaures Hydroxylamin und zwei Stickstoffatomen äquivalente Menge Chlorammonium bildet.

Der Umstand, dass aus Fulminursäure durch Einwirkung von Salzsäure mit grosser Leichtigkeit ein Stickstoffatom als Hydroxylamin antritt, macht es mir wahrscheinlich, dass dieselbe ein Oxyimid: NOH enthält.

Bereits Steiner¹⁾ machte kurz nach dem Erscheinen der V. Meyer'schen Arbeiten über die Oxime darauf aufmerksam, dass die Knallsäure vielleicht zweimal die Gruppe NOH enthalten möchte. Die Leichtigkeit, mit welcher die Hydroxylaminbildung sich vollzieht, macht dies in der That sehr wahrscheinlich. Der Auffassung der Knallsäure als Nitroacetonitril steht auch die Beobachtung entgegen, dass man als Zersetzungsprodukte keine Verbindungen erhält, welche der Präexistenz eines Cyans das Wort reden

¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 16, 1484.

würden. Andererseits ist die Bildung von Hydroxylamin auch aus dem Nitromethan selbst durchaus nicht mit so leichten Mitteln zu bewerkstelligen, sondern bedarf es hierzu der energischen Einwirkung rauchender Schwefelsäure.

Kekulé erwähnt, dass er durch Einwirkung von Chlor auf Knallquecksilber bei Gegenwart von Wasser nie reines Chlorpikrin erhalten habe, wohl aber bei Anwendung von Chlorkalk, und lässt sich dies vielleicht dahin deuten, dass die nebenbei stärker oxydirend wirkende unterchlorige Säure auch die Nitrosogruppe leichter in Nitryl: NO_2 unter gleichzeitiger Chlorirung überzuführen im Stande wäre. — Die Bildung von Blausäure, welche immer nur in geringer Menge bei einigen Zersetzungen statt hat, ist auch bei Isonitrosoverbindungen¹⁾ beobachtet worden. Ferner möchte ich noch darauf hinweisen, dass auch die Bildung von Isonitrosoverbindungen neuerzeit beobachtet worden ist bei der Einwirkung von starker Salpetersäure auf Angehörige der Fettreihe, — so die Bildung des Oximidoessigäthers von Pröpper²⁾ —, also unter Verhältnissen, welche der Bildung des Knallquecksilbers aus Alkohol sehr ähnlich sind. Vielleicht lassen sich stufenweise durch Einwirkung der Oxydationsprodukte des Alkohols auf salpetersaures Quecksilber Verbindungen erhalten, welche geeignet sind, auch auf die Bildung des Knallquecksilbers selbst einiges Licht zu werfen.

Von den vielen Formeln, welche sich für eine Verbindung der Zusammensetzung $\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{H}_3$ denken lassen, scheint mir die folgende mit der Art der Zersetzung der Fulminursäure am meisten im Einklang zu stehen:

Die Zersetzung durch Salzsäure würde dann durch folgendes Schema interpretirt werden können:

¹⁾ Z. B. Isonitrosomalonsäure, Ber. Berl. chem. Ges. **16**, 608, und Oximidoessigester, Ann. Chem. Pharm. **222**, 58; vergl. auch Anmerk. von A. Hantzsch, ebend. S. 65.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. **222**, 46.

d. h. die Isonitrosogruppe würde unter gleichzeitiger Bildung von Ameisensäure (resp. Kohlenoxyd), analog der Zersetzung des Knallquecksilbers, als Hydroxylamin austreten, während die beiden Imidgruppen als Ammoniak, der Kohlenstoff als Kohlensäure abgespalten würden. Es liessen sich dann die Isomeriefälle für die beiden anderen aus Knallquecksilber erhaltenen Säuren der Zusammensetzung $\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{H}_3$ ¹⁾ in folgender Weise erklären:

Die eine Säure würde dann bei der gleichen Zersetzung durch Säure nur Ammonsalz, die andere Ammonsalz und eine zwei Stickstoffatomen entsprechende Menge Hydroxylaminsalz liefern.

Um zu entscheiden, ob das in den Fulminuraten durch Metalle vertretene Wasserstoffatom direct an Stickstoff gebunden sei, ob es Bestandtheil einer Isonitrosogruppe, oder ob es in irgend einer anderen Beziehung zum ganzen Complex stehe, schien die Untersuchung der Zersetzungsprodukte eines Alkylsubstitutionsproductes der Fulminursäure durch Säuren am vortheilhaftesten zu sein.

Liebig²⁾ giebt an, dass er einen Aether der Fulminursäure nach den gewöhnlichen Methoden nicht habe erhalten können. — Dagegen berichtet Schischkoff³⁾, dass er durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in Alkohol, welcher das

¹⁾ Isofulminursäure, erhalten durch Einwirkung von HCl auf Knallquecksilber bei Ausschluss von Wasser, dies. Journ. [2] **30**, 55, und β -Isofulminursäure, über welche L. Scholvien demnächst berichten wird. (Priv. Mitth. von L. Scholvien.)

²⁾ Ann. Chem. Pharm. **95**, 290.

³⁾ Das. **97**, 61.

Kalisalz der Fulminursäure suspendirt enthalten, in der That den Aether der Fulminursäure erhalten habe. Derselbe stelle eine angenehm gewürzhaft riechende Flüssigkeit dar, welche sich nicht ohne Zersetzung destilliren lasse. Ich kann die Angaben Schischkoff's über den Verlauf der Reaction bestätigen, nur mit der Abweichung, dass die entstehende Flüssigkeit nicht der Aether der Fulminursäure ist.

Uebergiesst man Kaliumfulminat mit Alkohol und leitet Salzsäuregas ein, so verwandelt sich das Salz nach und nach in Chlorkalium. Filtrirt man nun durch Glaswolle und unterwirft das Filtrat der Destillation aus dem Wasserbade, um überschüssige Salzsäure, Chloräthyl und Alkohol zu entfernen, so scheidet sich nach einiger Zeit eine weisse Salzmasse aus. Da diese immer mehr zunahm, so wurde die Destillation unterbrochen und erst nach nochmaliger Filtration des Kolbeninhaltes fortgesetzt. Auch jetzt trübte sich der Kolbeninhalt noch durch eine geringe Ausscheidung. Als aus dem Wasserbade nichts mehr überdestillirte, wurde der Rückstand mit dem gleichen Volum Wasser versetzt, und die hierbei sich ausscheidende ölige Flüssigkeit, welche sich am Boden sammelte, im Scheidetrichter vom Wasser getrennt.

Die bei der Destillation ausgeschiedene Salzmasse wurde mit Alkohol gut ausgewaschen. Wie die Untersuchung lehrte, bestand dieselbe aus reinem Chlorammonium. Die Analyse des Platindoppelsalzes gab folgende Werthe:

1,0260 Grm. Platinsalz gaben 0,448 Grm. Pt = 43,66 %.

0,5970 „ „ „ 0,2625 „ „ = 43,97 %.

Gefunden.	Berechnet.
43,66 %	43,83
43,97 „	—

Die wässrige Flüssigkeit, welche von dem öligen Produkte abgehoben war, wurde verdampft und hinterliess eine Salzmasse, in welcher Salmiak, Ammonfulminat, eine später noch näher zu beschreibende Verbindung, sowie Hydroxylaminsalz, welches allerdings nur durch die reducirende

Wirkung auf ammoniakalische Kupferlösung, nachgewiesen wurde.

Das abgehobene ölige Produkt, welches in der That, wie Schischkoff angiebt, einen angenehmen gewürzartigen Geruch besitzt, schied beim längeren Stehen eine geringe Menge kleiner prismatischer Kryställchen ab. Durch Destillation — selbst bei vermindertem Druck — liess sich das Produkt nicht reinigen, es zersetzt sich beim Erhitzen unter Gasentwicklung, welche auch nach dem Entfernen der Heizquelle noch lange Zeit anhält. Eine Analyse, welche jedoch mit dem rohen (zuvor mit Chlorcalcium getrockneten) Produkt vorgenommen wurde, zeigte zur Genüge, dass ein Aether der Fulminursäure nicht vorliegen könne.

0,167 Grm. Substanz gaben 13 Ccm. N bei 9° und 732 Mm. Bar.

Gefunden.	Berechnet für $C_3H_2(C_2H_5)_3N_3O_3$.
8,29 % N	26,75 % N

Es wurde nunmehr versucht, das Produkt durch Destillation mit Wasserdämpfen zu reinigen. In der That destillirt in einem starken Dampfstrom mit dem Wasser eine farblose ölige Flüssigkeit über, welche sich am Boden des Gefässes absetzt. Da sich von dem Oel in der verhältnissmässig grossen Menge überdestillirten Wassers nicht unbedeutliche Quantitäten gelöst hatten, so wurde das Destillat mit Aether ausgeschüttelt, und dieser abgehoben. Die ätherische Lösung wurde mit Chlorcalcium entwässert, der Aether im Wasserbade abdestillirt, und das ölige Residuum in einem Exsiccator über Schwefelsäure und Paraffin von den letzten Spuren Feuchtigkeit und Aethers befreit. Nach fünftägigem Stehen begann das Oel sich leicht zu trüben. Um vor weitergehender Zersetzung einige Analysen ausführen zu können, wurden einige Kugeln mit dem Oel gefüllt und zwar, um jede Zersetzung durch Erwärmen auszuschliessen, durch Evacuiren derselben; am anderen Tage waren jedoch die Ausscheidungen in den Kügelchen so beträchtlich geworden, dass von einer Analyse abgesehen werden musste. Das ölige Product zersetzt sich also im reinen Zustande von selbst.

Versetzt man die trockene ätherische Lösung dieser Verbindung mit alkoholischem Ammoniak, so gesteht die ganze Flüssigkeit zu einem Brei feiner weisser Blättchen, welche nach dem Auswaschen mit Aether und Trocknen Fettglanz zeigen. Aus Alkohol lässt sich dieses neue Produkt umkrystallisiren, man erhält es so ebenfalls in Blättchen; in Wasser ist es leicht löslich, nach dem Eindampfen aber nicht krystallinisch zu erhalten, der Geruch desselben erinnert leicht an den des Acetamids. Die wässrige Lösung scheidet auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure das ursprüngliche Oel wieder ab. Silberlösung erzeugt in derselben Lösung einen dunklen Niederschlag, beim Erwärmen bekleidet sich die Glaswand mit einem Spiegel.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

I.	0,3625	Grm. Subst. gaben	0,2105	Grm. H ₂ O u.	0,4980	Grm. CO ₂ .
II.	0,2457	" " "	0,1505	" " "	0,3395	" "
III.	0,3330	" " "	0,2000	" " "	0,4650	" "
I.	0,4530	Grm. Subst. gaben	56,4	Ccm. N bei 15° u.	723	Mm. Bar.
II.	0,5595	" " "	66,6	" " "	12°	730,5 " "
III.	0,456	" " "	53	" " "	11,5°	730 " "

Aus diesen Daten erhält man die Formel $C_6H_{14}N_2O_5$.

Die Substanz verliert beim Trocknen über Schwefelsäure nach und nach Ammoniak, daher zeigen die Analysen, entsprechend der Dauer der Exposition, einen Mehrgehalt von Kohlenstoff bei Abnahme von N und H.

Gefunden.			Berechnet.
38,08	37,68	37,46	37,11 % C
6,67	6,80	6,45	7,22 „ H
13,27	13,57	13,86	14,43 „ N

Dass aber in der That eine Verbindung von der Formel $C_6H_{14}N_2O_5$ vorliege, ergab sich aus den Analysen der weiter unten zu beschreibenden entsprechenden Anilinverbindung.

Die Ammonverbindung schmilzt glatt bei 152° , wenige Grade darüber zersetzt sie sich unter Ammoniakentwicklung und hinterlässt eine neue krystallinische Substanz, deren Untersuchung mich noch beschäftigen wird.

Versetzt man die getrocknete ätherische Lösung des obigen Oels mit Anilin, so erhält man beim Abblasen des Aethers

ein krystallinisches Produkt, welches durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Aether, in welchem es sehr leicht löslich ist, gereinigt wurde. Es stellt so ein weisses Pulver dar, welches sich unter dem Mikroskop als aus feinen Nadeln bestehend erweist. In Alkohol ist es ebenfalls leicht löslich und wird beim Verdunsten desselben in wohl ausgebildeten Krystallnadeln erhalten. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung liegt bei 81° . — Die Analysen gaben folgende Resultate:

0,2355 Grm. Substanz gaben	0,1390 Grm. H_2O u.	0,4590 Grm. CO_2 .
0,3115 „ „ „	0,1875 „ „ „	0,6080 „ „
0,4565 Grm. Substanz gaben	40 Ccm. N bei 13° und 730 Mm. Bar.	
0,3315 „ „ „	30 „ „ „	14° „ 729 „ „

Hieraus ergibt sich die Zusammensetzung: $C_{12}H_{18}N_2O_5$.

Gefunden.		Berechnet.
53,22	53,15	53,33 % C
6,68	6,56	6,66 „ H
9,94	10,20	10,39 „ N

Zieht man von dem Ammonprodukt: $C_6H_{14}N_2O_5$ ein Molekül NH_3 ab, so erhält man die Formel $C_6H_{11}NO_5$; dieselbe erhält man bei Abzug von 1 Mol. Anilin von der Verbindung $C_{12}H_{18}N_2O_5$. Es scheint, als ob diese Zusammensetzung dem Oel zukäme und die eben beschriebenen Verbindungen directe Additionsprodukte seien.¹⁾ Das Oel geht mit Methylamin und Aethylamin ebenfalls Verbindungen ein, die Produkte sind in Aether leicht löslich, krystallisiren in Nadeln und sind an der Luft leicht zerfliesslich. Mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung (Chlorhydrat und Natriumacetat) reagirt es unter Abscheidung eines rothbraunen Oeles. Es erinnert also in seinen Reactionen an aldehydartige Verbindungen, wenn man sich das Verhalten gegen ammoniakalische Silberlösung, gegen Ammoniak und Aminbasen — und die Rückersetzung durch Chlorwasserstoffsäure — sowie gegen Phenylhydrazin vergegenwärtigt.

¹⁾ Die mit dem rohen Oel vorgenommene Stickstoffbestimmung ergab für diese Formel ein hinlänglich stimmendes Resultat:

0,167 Grm. Substanz gaben	13 Ccm. N bei 9° und 732 Mm. Bar.
Gefunden.	Berechnet für $C_6H_{11}NO_5$.
8,29 %	7,91 % N

In concentrirter Salpetersäure löst sich das Oel auf, erwärmt man sodann gelinde, so treten unter Gasentwicklung rothe Dämpfe auf, die Reaction wird von selbst heftiger und dauert längere Zeit an; nachdem diese stürmische Reaction vorüber ist, scheidet sich wieder ein schwach gelbliches Oel ab, welches mit Wasserdämpfen verflüchtigt werden kann. Trennt man das Oel von der überschüssigen Säure und verdampft diese, so erhält man Oxalsäure als Rückstand. — Da nach der Art der Entstehung des ursprünglichen Oeles aus Fulminurat und Chloräthyl die Anwesenheit von Aethyl in demselben vorausgesetzt werden kann, so lässt sich die bei der Oxydation mit Salpetersäure entstehende Oxalsäure als Oxydationsprodukt dieser Gruppe mit Leichtigkeit denken. Unter Berücksichtigung dieses Umstandes wird man dem Oel daher die Zusammensetzung $C_4H_6(C_2H_5)NO_5$ beilegen können. Ich verschiebe die Aufstellung eines Namens für diese und die vorbesprochenen Verbindungen zur Zeit, bis ich einen besseren Einblick in ihre gegenseitigen Beziehungen zu einander gewonnen habe.

Setzt man das Einleiten von Chlorwasserstoffgas in den das Kaliumfulminurat enthaltenden Alkohol sehr lange fort, so bemerkt man nach und nach eine starke Ausscheidung eines feinkrystallinischen pulverförmigen Körpers, und die von diesem abfiltrirte Flüssigkeit giebt bei der im Vorstehenden beschriebenen Behandlung nur sehr wenig des ätherartigen Oeles. Dieses Produkt ist in kaltem Wasser schwer löslich; man kann es daher durch Schütteln mit diesem vom Chlorkalium befreien. Zweckmässiger ist es, die ausgeschiedene Masse mit Alkohol auszuwaschen und aus siedendem Alkohol umzukrystallisiren, wobei das Chlorkalium zurückbleibt. Das neue Produkt krystallisirt aus Alkohol in äusserst dünnen, aber verhältnissmässig grossen Blättchen. In kaltem Wasser ist es schwer löslich, in heissem leichter, beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung erhält man es in spiessigen oder federartigen Kryställchen. — Es ist eine wohl charakterisirte Säure, zersetzt Carbonate unter Kohlensäureentwicklung und bildet ein krystallinisches Silber- und Barytsalz, beide in Nadeln krystallisirend. Das Ammon-

salz bildet beim langsamen Verdunsten der Lösung wohl ausgebildete rhombische Tafeln. Ich beabsichtige in Kurzem weitere Mittheilungen über diese Verbindungen zu machen.

Tübingen, Laboratorium für angewandte Chemie.
Mai 1885.

Ueber Chlor- und Bromfulminursäure;

von

Demselben.

Ueber die Einwirkung von Halogenen auf Fulminursäure liegen bereits ältere Arbeiten von Kekulé vor, welcher fand, dass Brom mit Fulminursäure bei Gegenwart von Wasser unter Bildung von Dibromnitroacetonitril reagire. Chlorkalk erzeugt aus Fulminursäure Chlorpikrin. Da die Halogene aus Knallquecksilber bei Abschluss von Wasser in anderer Weise reagiren, als bei Gegenwart desselben, so schien es mir wahrscheinlich, dass dies auch bei der Fulminursäure der Fall sein werde. Diese Annahme hat sich bestätigt.

Leitet man Chlor in Aether, welcher Silberfulminurat suspendirt enthält, so wird viel Chlor absorbirt und das Silberfulminurat vollständig zersetzt. Man muss bei dieser Zerlegung für gute Kühlung Sorge tragen.

Das fein zerriebene, im Aether suspendirte Silberfulminurat wird beim Umschütteln des Gefässes sofort bis an die Oberfläche der Flüssigkeit gewirbelt, das gebildete Chlorsilber setzt sich als compacte Masse zu Boden. Wenn nach längerem Einleiten beim Umschütteln sich kein Fulminurat mehr bemerkbar machte, wurde das Einleiten des Chlors unterbrochen, und der Aether vom Chlorsilber abfiltrirt. In diesem Aether ist die Monochlorfulminursäure gelöst enthalten. Versucht man den Aether durch Destillation im Wasserbade zu entfernen, so wird der Rückstand gelb oder völlig zersetzt; entfernt man den Aether jedoch