

Ihre ausführliche Beschreibung wird folgen, sobald die Versuche zum Abschluss gelangt sind.

Die leichte Gewinnung der trocknen Diazosalze mit Hülfe des Amylnitrits wird mich auch veranlassen, Umsetzungen derselben mit den verschiedensten Körpern unter Ausschluss von Wasser zu studiren. Ebenso bin ich bemüht, Kupferhalogendoppelverbindungen der Diazosalze, die sich mit Hülfe der festen Diazokörper leicht erhalten lassen, und welche bei der Sandmeyer'schen Reaction eine so bedeutende Rolle spielen, rein zu gewinnen und zu untersuchen.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

485. A. F. Holleman: Beitrag zur Kenntniss der Verbindungen mit der Gruppe $C_2N_2O_2$.

(Eingegangen am 2. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der Absicht die Structur der Atomgruppe $C_2N_2O_2$, in gewissen Verbindungen anwesend, mit derjenigen dieser selben Gruppe in den Dinitrosacylen ¹⁾ zu vergleichen, habe ich die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Quecksilberfulminat untersucht. Fand hierbei einfache Substitution von Quecksilber durch zwei Benzoylreste statt, so musste dies entweder zum Diphenyldinitrosacyl oder zu einem Isomeren führen. Die Reaction verläuft indess nicht so einfach; man bekommt aber dabei zwei schön krystallisirende organische Verbindungen von einer anderen Zusammensetzung ²⁾. Ich beschreibe hier die Darstellungsweise dieser neuen Verbindungen, sowie die Eigenschaften der einen genauer, in der Hoffnung nach einiger Zeit auch über die andere näher berichten zu können.

Die in Rede stehende Reaction muss in der Kälte vor sich gehen, und man verfährt am besten also: Das aus 10 g Quecksilber, nach der Vorschrift von Lobry de Bruyn ³⁾ dargestellte Fulminat wird mit Wasser, Alkohol und Aether sorgfältig ausgewaschen und gut abgesogen, wodurch es eine niedrige Temperatur annimmt und nahezu trocken wird. Es wird in einem Kölbchen mit ungefähr seinem gleichen Gewicht (12 g) Benzoylchlorid übergossen, das Kölbchen nicht ganz

¹⁾ Diese Berichte XXI, 2835.

²⁾ Im Jahre 1883 hat Steiner (diese Berichte XVI, 2420) erwähnt, dass die zwei genannten Stoffe auf einander einwirken, ohne aber weiter etwas näheres davon mitzuthellen.

³⁾ Diese Berichte XIX, 1370.

luftdicht geschlossen und an einem kühlen Ort einige Tage ruhig sich selbst überlassen. Namentlich im Anfang soll nicht geschüttelt werden; geschieht dies, so tritt in den meisten Fällen nach kurzer Zeit eine — übrigens durchaus ungefährliche — heftige Reaction ein, wobei grosse Mengen weisser Dämpfe entweichen, welche die Augen unerträglich reizen, und im Kölbchen bleibt nur eine rothe schmierige Masse zurück, woraus sich Nichts isoliren lässt. Denselben Verlauf nimmt die Reaction an etwas heissen Sommertagen. Ist aber die Temperatur genügend niedrig gewesen, dann ist nach 5—7 Tagen das Fulminat verschwunden und dafür eine weissgraue harte Masse entstanden. Diese wird mit Wasser übergossen; es fängt dann sogleich Entwicklung von reiner Kohlensäure an. Nach mehreren Stunden hat die Gasentwicklung nahezu nachgelassen; es wird nun filtrirt und das auf dem Filter Bleibende mit kaltem Wasser ausgewaschen; das Filtrat enthält Sublimat. Das Ungelöste giebt an heisses Wasser eine weisse quecksilberfreie, bei 107° schmelzende, stickstoffhaltige Substanz ab.

Auf dem Filter aber bleibt eine grauweisse Masse, die sich in kochender concentrirter Essigsäure grösstentheils löst und daraus beim Erkalten in prachtvollen Nadeln krystallisirt. Nach nochmaliger Krystallisation sind sie quecksilber- und chlorfrei und farblos. Sie schmelzen bei 197° ; in Wasser, selbst in kochendem sind sie sehr wenig löslich, in Alkohol und Aether etwas leichter.

Die Analysen gaben folgendes Resultat:

C	—	—	—	67.7	67.3	67.8	pCt.
H	—	—	—	4.9	4.8	4.8	»
N	10.6	10.2	10.8	—	—	—	»

Für $C_{15}H_{12}N_2O_3$ berechnet sich:

C 67.2, H 4.5, N 10.45 pCt.

Moleculargewichtsbestimmungen nach Raoult ergaben:

a. In Eisessig, nach dem von mir vorgeschlagenen Verfahren ¹⁾:

Procentgehalt der Lösung: 0.65.

Beobachtete Gefrierpunktserniedrigung: $0.11^{\circ}C$.; also Moleculargewicht (Constante = 39), 229.

b. In Phenol, mit Eykman's Depressimeter:

Procentgehalt der Lösung: 1.27.

Beobachtete Gefrierpunktserniedrigung: $0.386^{\circ}C$.; also Moleculargewicht (Constante = 76), 250.

Berechnet für $C_{15}H_{12}N_2O_3$: 268.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 860. Da man hierbei gar keinen besonderen Apparat braucht und die Resultate genügend genau sind, wenn es sich nur um die Wahl eines Moleculargewichts handelt, dürfte es sich in manchen Fällen empfehlen, wo man kein Depressimeter oder einen ähnlichen Apparat zur Hand hat.

Diese Formel ist diejenige eines Dibenzoylharnstoffs. In der That zeigt der Körper Eigenschaften, welche man von einer solchen Verbindung erwarten muss. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure wird Benzoësäure und Ammoniak gebildet. Beim Kochen mit verdünnter Kalilauge oder mit Aetzbaryt entstehen Benzoësäure, Kohlensäure und Ammoniak. Die letzten zwei wurden quantitativ bestimmt:

0.2673 g Substanz gaben 0.0315 g Ammoniak, berechnet 0.0340 g.

0.6750 g Substanz gaben 0.1092 g Kohlensäure, ber. für 1 Mol. Kohlensäure aus 1 Mol. $C_{15}H_{12}N_2O_3$: 0.1109 g.

0.5102 g Substanz gaben 0.0835 g Kohlensäure, berechnet 0.0836 g.

Ein Dibenzoylharnstoff ist schon früher beschrieben worden von Hrn. E. Schmidt¹⁾, welcher ihn in kleiner Menge beim Zusammenbringen von Phosgen mit Benzamid erhielt. Er giebt keinen Schmelzpunkt an. Hr. Creath²⁾ erhielt ihn aus Guanidincarbonat und Benzoësäureanhydrid und erwähnt als Schmelzpunkt 210°. Endlich ist jüngst von Hrn. Buddéus³⁾ durch Einwirkung von 1 Mol. Benzoylchlorid auf 1 Mol. Natriumcyanamid ein Dibenzoylharnstoff erhalten, welchen er auf Grund dieser Bildungsweise für die asymmetrische Verbindung hält; er giebt den Schmelzpunkt 197° an, also denselben wie ich.

Es scheint mir aber noch zweifelhaft, ob dieser bei 197° schmelzende Körper asymmetrische Structur hat; die von Hrn. Buddéus gefundene Bildungsweise ist nicht entscheidend in Folge der Tautomerie von Cyanamid, und auch scheint es nicht ausgeschlossen, dass gerade Hr. Creath die asymmetrische Verbindung in Händen gehabt hat.

Um zu einer Wahl zwischen der symmetrischen und der asymmetrischen Formel zu gelangen, wurde die Einwirkung von Anilin auf den substituirten Harnstoff untersucht. Bei 180° hat Reaction statt unter Ammoniakentwicklung, und neben Benzamid in grösserer Menge entsteht eine kleinere Quantität eines Gemenges von krystallisirten Verbindungen, deren vollständige Trennung noch nicht gelungen ist. Wahrscheinlich wird die nähere Untersuchung dieses Gemenges die Frage entscheiden.

Die Bildung eines Harnstoffderivates aus Fulminat, ohne Mitwirkung von Ammoniak oder Anilin ist meines Wissens noch nicht gefunden worden; auch ist die Entwicklung von Kohlensäure aus dem rohen Einwirkungsproduct, beim Uebergiessen desselben mit Wasser, eigenthümlich; es erinnert lebhaft an die Harnstoffbildung aus isocyan-sauren Verbindungen. Die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Fulminat scheint daher geeignet zu sein, einen neuen Einblick in die Structur der Knallsäure zu geben; ich werde hierauf näher eingehen,

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 5, 58.

²⁾ Diese Berichte VII, 1739.

³⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 42, 46.

wenn auch der oben erwähnte, bei 107° schmelzende Körper näher untersucht worden ist.

Es wurde auch noch versucht, ob aus fulminursaurem Kali mit Benzoylchlorid dieselben Verbindungen sich bilden. Beide Substanzen (das Silbersalz war weniger geeignet) wurden dazu auf 100° mehrere Stunden im offenen Gefäss zusammen erhitzt. Man bekommt so eine kleine Ausbeute aus einem schön krystallisirenden Körper, welcher nach Krystallisation aus Essigsäure bei 197° unter Zersetzung schmilzt. Eine Stickstoffbestimmung in der noch nicht völlig weissen Substanz deutete auf das gemischte Anhydrid von Fulminur- und Benzoësäure.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_3H_2N_3O_3$
N	18.93	18.00 pCt.

Dagegen hatten sich die oben erwähnten Verbindungen nicht gebildet.

Groningen, den 1. October 1890.

486. A. Fock und K. Klüss: Unterschweifelsaures Baryum-Chlorbaryum.

(Eingegangen am 2. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Unter den eigentlichen wohl charakterisirten Doppelsalzen giebt es verhältnissmässig nur wenige, welche zwei verschiedene Säureradiale einschliessen. Gelegentlich unserer Untersuchungen über die Verbindungen der Unterschweifelsäure erhielten wir nun ein weiteres derartiges Salz, das sich überdies durch hohes Krystallisationsvermögen auszeichnet und desshalb vielleicht von besonderem Interesse ist.

Vermischt man äquivalente Mengen von unterschweifelsaurem Baryum $BaS_2O_6 + 2H_2O$ und Chlorbaryum $BaCl_2 + 2H_2O$, so scheidet sich beim Verdunsten der Lösung zunächst reines unterschweifelsaures Baryum wieder ab. Ist die abgeschiedene Menge nur gering, so kann auch eine zweite Krystallisation dieselbe einfache Verbindung enthalten. Bei weiterem Verdunsten erhält man aber ein Doppelsalz von der Formel $BaS_2O_6, BaCl_2 + 4H_2O$. Die Mutterlauge setzt schliesslich reines Baryumchlorid ab.

Die Analyse des Doppelsalzes ergab nachstehende Zahlen:

	Ber. für $BaS_2O_6, BaCl_2 + 4H_2O$	Gefunden
2 Ba	274	47.49
S_2O_6	160	27.73
2 Cl	71	12.30
4 H_2O	72	12.48
	577	100.00.