

31. Eug. Sell und R. Biedermann: Zur Kenntniss der Knallsäurederivate.

(Aus dem Berl. Universitäts-Laboratorium XCI; vorgetr. vom Verf. Sell.)

Im Laufe einer ausgedehnteren Untersuchung über die Derivate der Knallsäure haben wir Jod auf Knallquecksilber einwirken lassen.

Zu Knallquecksilber unter Aether setzt man unter fortwährendem Schütteln so lange Jod in kleinen Portionen, bis neben dem gebildeten rothen Quecksilberjodid kein Knallquecksilber mehr zu bemerken ist.

Man filtrirt und überlässt das Filtrat der freiwilligen Verdunstung.

Die so erhaltene Krystallmasse besitzt in Folge beträchtlicher gleichzeitig vorhandener Mengen Quecksilberjodids eine rothe Farbe.

Wegen der grossen Löslichkeit des letzteren Körpers in Mitteln aller Art, sogar in Benzol, waren sehr häufig wiederholte Umkrystallisationen mit Hilfe der geringsten Mengen Aethers der einzige Weg, den Körper in einem zur Analyse passenden Zustande zu erhalten.

Freies Jod, das sich noch beigemengt fand, wurde durch schnelles Waschen der zerriebenen Krystallmasse mit ganz verdünnter Natronlange entfernt.

Die erhaltene Substanz lässt sich aus ätherischer Lösung in schön ausgebildeten monoklinen Prismen erhalten.

Wir bekamen solche bis zur Länge von einigen Millimetern.

Die Analyse derselben ergab die Zusammensetzung $C(CN)(NO_2)J_3$, entsprechend dem vorher von Kekulé durch Einwirkung von Brom auf Knallquecksilber erhaltenen Bibromnitroacetonitril.

Die farblosen Krystalle schmelzen unter geringer Zersetzung, die sich bei 70° durch Gelbfärbung anzeigt, bei 86° zu einer rothen Flüssigkeit; bei 170° tritt unter Entwicklung von Joddämpfen vollständige Zersetzung ein.

Mit Alkalien, besonders heissen, concentrirten, behandelt, entbindet der Körper Ammoniak, gegen Salpetersäure verhält er sich ziemlich stabil, conc. Schwefelsäure scheidet beim Erwärmen Jod ab.

Reducirt man den Körper vorsichtig mit Zinn und Salzsäure, so bemerkt man bei einem Stadium reichliches Auftreten von Blausäure. Das Endprodukt der Reaction ist Methylamin.

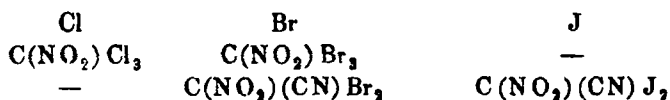
Durch Schwefelwasserstoff zersetzt sich der Körper unter Schwefelabscheidung.

Die Reactionen des Körpers im Allgemeinen bieten Erscheinungen, über die wir weiter zu berichten die Absicht haben.

Interessant ist ein Vergleich des Verhaltens von Chlor, Brom und Jod gegen Knallquecksilber.

Während Chlor nicht blos das Quecksilber, sondern auch die Cyangruppe unter Bildung von Chlorpikrin eliminirt, tritt bei der Einwirkung vom Brom neben Brompikrin das noch die Cyangruppe

enthaltende Bibromnitroacetonitril auf. Jod wirkt auf die Cyangruppe nicht mehr ein:



32. Edmund Letts aus London: Ueber Isocyanat und Isocyanurat des Benzyls.

(Aus dem Berl. Univ.-Laboratorium XCII; vorgetr. v. Hrn. A. W. Hofmann.)

Die ersten Glieder der Gruppe von Verbindungen, welche man heute zweckmässig als Isocyanate und Isocyanurate bezeichnet, sind von Hrn. Wurtz in der Methyl- und Aethylreihe entdeckt worden; es sind dies die von ihm als Cyansäure- und Cyanursäureaether beschriebenen Verbindungen, welche sich, wie allbekannt, durch die Reaction zwischen metallischen Cyanaten und Sulfovinaten bilden und mit den Elementen des Wassers in Amine und Kohlensäure umsetzen. Erst später entdeckte Hr. Cloëz in der Aethylreihe eine isomere, von ihm mit dem Namen Cyanaetholin benannte Verbindung, welche durch die Einwirkung von Cyanchlorid auf Natriumalkoholat entsteht und mit den Elementen des Wassers in Alkohol und Cyansäure, beziehungsweise die Umbildungsproducte derselben zerfällt, und die man grade im Hinblick auf diese Metamorphose als den wahren Cyansäureaether ansprechen darf. Versuche der HH. A. W. Hofmann und O. Olshausen*), welche der Gesellschaft vor nicht langer Zeit vorgelegen haben, machen es wahrscheinlich, dass die in der letzteren Reaction gebildeten Producte die wahren Cyanursäureaether sind. In der Methylreihe zum wenigsten ist dies auf unzweifelhafte Weise darge-
gethan.

Auch in den aromatischen Reihen liegen bereits zahlreiche Angaben über diese Körpergruppe vor. Was zunächst die Phenylreihe selber angeht, so kennt man Isocyanat und Isocyanurat ebenso wie Cyanurat; aber diesen stellt sich noch die merkwürdige, unter dem Namen Phenylisodicyanat bekannte Verbindung an die Seite, welche bei der Berührung des Phenylcyanats mit Triäthylphosphin entsteht.

Ungleich mannichfaltiger noch gestalten sich die Verhältnisse in den näheren homologen Reihen. In der Toluolreihe arbeitend z. B. wird man einer jeden der in der Phenylreihe bereits bekannten Verbindungen in zwei verschiedenen Exemplaren begegnen, je nachdem sich die Umbildung in dem Benzol-Kern oder in der Methylgruppe

*) Hofmann und Olshausen, diese Berichte 1870, S. 269.