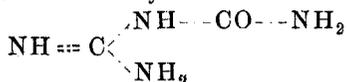
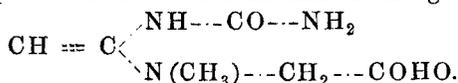


Nach dem im Vorstehenden Mitgetheilten kann kaum ein Zweifel darüber bestehen, dass dem Dicyandiamidin die Formel



als richtigster Ausdruck für dessen ganzes chemisches Verhalten zukommt; nach derselben sind eine grosse Anzahl von Körpern denkbar, die sich vom Dicyandiamidin ableiten lassen, und die dargestellt werden können einerseits durch Einwirkung von Harnstoff auf substituirte Guanidine, andererseits von Guanidin auf substituirte Harnstoffe. So lässt sich bei der Einwirkung von geschmolzenem Harnstoff auf Kreatin ein Körper erwarten von der Zusammensetzung



Mit der Darstellung eines solchen Körpers bin ich noch beschäftigt.

Versuche eine dem Dicyandiamidin entsprechende Schwefelverbindung durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Dicyandiamid unter geeigneten Verhältnissen darzustellen, haben bis jetzt zu keinem Resultate geführt.

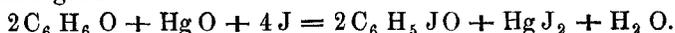
Ich setze die Untersuchungen fort und habe zunächst begonnen die Beziehungen der von Hallwachs entdeckten Amidodicyansäure zu bekannten Körpern zu ermitteln, über welche ich demnächst zu berichten hoffe.

507. E. Lippmann: Ueber das verschiedene Verhalten von Jod gegen Quecksilberoxyd unter verschiedenen Umständen.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 29. Decbr.)

Vor einigen Jahren (1866¹⁾ habe ich die Einwirkung von Jod auf Quecksilberoxyd bei Gegenwart von Amylen untersucht. Hierbei wurde die Bildung von unterjodiger Säure als eine wahrscheinliche bezeichnet, obgleich ich nicht diese Jod-Sauerstoffverbindung oder eines ihrer Salze analysirt hatte. Durch verschiedene Umstände wurde die Fortsetzung dieser Untersuchung verzögert, um 1869 wieder von Hlasiwetz und Weselsky²⁾ aufgenommen zu werden, und wurden zunächst Jodsubstitutionsprodukte des Phenols mittelst dieser Methode dargestellt. Die Jodirung sollte hierbei nach folgender Gleichung vor sich gehn:



¹⁾ Compt rend. 63, 968.

²⁾ Diese Berichte II, 522.

In analoger Weise wurde auch die Bildung des Bijodphenols erklärt. Dieser Anschauung zufolge wurde der Sauerstoff des Quecksilberoxyds durch Jod überhaupt freigemacht, 2 Molekülen Phenol 1 Molekül Wasserstoff, unter Wasserbildung entzogen, für welche erstere 2 J eintreten — eine Erklärung die „am Papiere“ elegant erscheint, mich aber ihrer Seltsamkeit wegen nicht befriedigte.

Das Hg O sollte hierbei eine Ausnahmsstellung vor anderen Oxyden, ebenso das Jod vor den übrigen Halogenen einnehmen. Da nun ferner eine alkoholische Jodlösung mit überschüssigem Quecksilberoxyd digerirt, bei der Temperatur des siedenden Alkohols nicht in HgJ_2 und Sauerstoff zerfällt, wie sich aus Folgendem ergeben wird, so sieht man sich zu der Annahme genöthigt, dass erst die Gegenwart eines dritten Körpers, wie z. B. des Phenols, das Lösen des Sauerstoffs vom Quecksilberoxyd ermöglicht, wo dann erst dieser Sauerstoff sofort auf das Phenol Wasserstoff entziehend einwirken kann, welche Reaction zu den mysteriösen Contactwirkungen zu zählen wäre!!

Weselsky¹⁾ hat später die Jodsubstitutionsprodukte der Salicylsäure, Oxy- und Paroxybenzoesäure nach dem gleichen Verfahren darstellt. Bei dieser Gelegenheit bezeichnet er dieses Verfahren als wirkungslos bei einer grossen Anzahl nicht aromatischer Verbindungen, unter Anderen des Amylen. Später²⁾ hat er selbst diesen Irrthum berichtigt. Dass aber viele von ihm als indifferent bezeichnete Substanzen hierbei doch jodirt werden, das soll den Gegenstand einer zweiten Mittheilung bilden. Hier sei nur des Benzols und des Acetons beispielsweise gedacht. Ersteres wird, wie ich jüngst gefunden, in ein Jodsubstitutionsprodukt verwandelt, welches in kleinen Nadelchen krystallisirt, die am Wasserbade bereits schmelzen. Eine Jodbestimmung ergab Zahlen, die es als dreifach Jodbenzol $\text{C}_6\text{H}_3\text{J}_3$ erklären. Ebenso scheint aus dieser Reaction beim Aceton ein Jodsubstitutionsprodukt zu resultiren, welches sich durch seinen unerträglich, die Augen und Nasenschleimhäute reizenden Geruch charakterisirt.

Ich stellte mir zunächst die Aufgabe, die Einwirkung von Jod auf Hg O bei Gegenwart von Alkohol, Benzin, CCl_4 und H_2O näher zu studiren. Erwärmt man Jod in Gegenwart von absolutem Alkohol mit überschüssigem Hg O in einem Kolben, der mit einem Rückflusskühler verbunden, so verschwindet ersteres bei anhaltendem Kochen. Der in Alkohol suspendirte Rückstand besteht aus HgJ_2 , Hg O und einer Jodsauerstoffverbindung des Quecksilbers. Zu ihrer Darstellung wurde zuerst das Hg O durch Kochen mit verdünnter Essigsäure aufgelöst, wobei auch theilweise das HgJ_2 in Lösung übergeht. Der

¹⁾ Annal. d. Chem. 174, 99.

²⁾ Annal. d. Chem. 174, 379.

am Filter zurückbleibende, rothe Niederschlag enthält Jodquecksilber und ein weisses Pulver, welch letzteres in absolutem Alkohol unlöslich ist, während ersteres sich bekanntlich löst. Diese Jod-Sauerstoffverbindung des Quecksilbers stellt ein weisses, amorphes, in Wasser, Alkohol, Aether sehr schwer lösliches, geruchloses Pulver dar, welches mit H_2S unter S-Abscheidung in HgS_2 verwandelt wird. Mit SO_2 tritt Reduction ein zu HgJ_2 , mit Salzsäuregas Chlorentwicklung. Die Analyse dieser Verbindung wurde bis jetzt noch nicht gemacht, wohl aber die des entsprechenden Silbersalzes. Durch Umsetzung mit einer Jodkaliumlösung wurde zunächst das Kaliumsalz dargestellt. Dies wurde durch Digeriren mit heissem Alkohol von dem beigemengten HgJ_2 J K vollkommen getrennt.

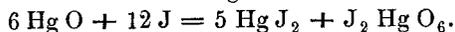
Das Kaliumsalz, ein weisses Pulver, wurde in H_2O gelöst und mit Silbernitrat gefällt. Es entsteht ein weisser, in NO_3H schwer löslicher Niederschlag, der mit SO_2 , ClH , NH_4S versetzt, alle charakteristischen Merkmale und die Zusammensetzung des Silberjodats zeigte.

0.2833 Subst. bei 115^0 C. getrocknet, gaben 0.2360 Jodsilber.

Gefunden.	Berechnet.
J Ag 83.30	83.03.

Es ist nun der Rückschluss gestattet, dass, wenn die Kaliumverbindung durch Wärme nicht weiter zersetzt worden, ursprünglich ein jodsauerer Quecksilbersalz vorlag. Ob dies ein saueres Salz ist, wie Koene¹⁾ meint, wird sich später erst zeigen.

Von gleicher Beschaffenheit ist der Rückstand, wenn man dem Alkohol heisses Wasser²⁾, Benzin, Aceton, CCl_4 substituirt. Immer erhält man sehr ansehnliche Mengen dieser Jod-Sauerstoffverbindung des Quecksilbers. Niemals konnte Auftreten von O beobachtet werden. Die Reaction zwischen Jod und HgO lässt sich erklären:



Es geht hier die Bildung jodsaurer Salze unter den Umständen vor sich, welche bei den Versuchen von Hlasiwetz und Weselsky maassgebend waren. Trotzdem haben beide Forscher dieselbe nicht beobachtet — und mit Recht; ein mit J, HgO und Phenol in alkoholischer Lösung angestellter Versuch ergab einen aus HgO und HgJ_2 ausschliesslich bestehenden Rückstand, frei von jodsauerm Salz.

Das jodsaurer Salz musste also, da es unzweifelhaft entstanden, durch weitere Einwirkung des Jods zersetzt worden sein.

Bei Annahme dieser Folgerung mussten durch Einwirkung des Jods in alkoholischer Lösung auf das jodsaurer Quecksilber, bei Gegenwart von Phenol, Jodsubstitutionsprodukte des letzteren entstehen. Der Versuch hat dies bestätigt. Reines jodsaurer Quecksilbersalz,

¹⁾ Poggend. Ann. 66, 302.

²⁾ Rammelsberg, Poggend. Ann. 43, 182.

erhalten nach der oben beschriebenen Methode, wird ausserordentlich schnell durch freies Jod bei Gegenwart von Phenol zersetzt. Jodquecksilber scheidet sich sofort ab. Die Beschreibung der hierbei gebildeten Jodsubstitutionsprodukte, sowie die allgemeine Anwendbarkeit dieser Methode, sei einer weiteren Mittheilung vorbehalten.

Ganz verschieden von diesen Reactionen verhält sich das Jod zu Hg O bei Gegenwart von kaltem Wasser. Frisch gefälltes Quecksilberoxyd wurde mit kaltem Wasser bedeckt, hierauf Jod zugegeben und solange geschüttelt, bis dieses verschwunden war, was längere Zeit in Anspruch nimmt. Nun wurde rasch filtrirt, und die Lösung, welche ein Quecksilbersalz einer von der Jodsäure verschiedenen Säure enthält, näher untersucht. Letztere hat die Fähigkeit, aus Jodkalium Jod auszuscheiden, und zwar bei Abwesenheit jeder Säure, ebenso bei Siedehitze die Indigotinktur zu bleichen.

Mit SO_2 tritt selbst beim Erhitzen keine Veränderung ein. Silbernitrat fällt ein weisses, in kaltem Wasser schwer lösliches Silbersalz. Dieses scheidet ebenfalls aus Jodkalium Jod aus, nebenbei wird Jodsilber gebildet.

Mit Chlorcalcium in der Kälte keine Fällung, erst in der Wärme; dagegen mit Barytwasser weisser, körniger, in Essigsäure löslicher Niederschlag. Mit ClH tritt beim Erwärmen Chlorentwicklung auf.

Mit Schwefelammon, Ausscheidung von Schwefel, bei weiterem Einengen Abscheidung von Hg S.

Die Feststellung der Zusammensetzung dieser Säure wie ihrer Salze, sowie ihr Verhalten gegen andere organische Verbindungen, seien hier ebenfalls einer weiteren Mittheilung vorbehalten.

Wien, den 27. December 1874.

508. N. Sokoloff und P. Latschinoff: Ueber die Zersetzbarkeit des freien Diacetonamins.

(Eingegangen am 30. December.)

Wenn wir in unserer Notiz (diese Berichte, S. 1384) Hrn. W. Heintz etwas Anstössiges gesagt haben, so geschah dies ganz gegen unsere Absicht. Alle von uns zur Zeit gemachten Beobachtungen über die Einwirkung von Ammoniak auf Aceton wollten wir in einer ausführlichen Abhandlung näher darlegen. Wir werden daselbe in Betreff der Zersetzbarkeit des Diacetonamins schon jetzt thun, um die Gründe unserer nach der Meinung des Hrn. W. Heintz starken Zumuthung“, dass er Mesityloxyd für Diacetonamin gehalten hätte, deutlicher zu machen.

1. Versetzt man eine wässrige Lösung des reinen Diacetonaminsalzes mit einer starken Basis, so bleibt die Mischung ganz klar,