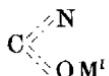


124. Anton Fleischer: Ueber Cyansäureverbindungen.

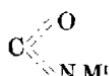
(Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium zu Klausenburg.)

(Eingegangen am 18. März.)

Der Theorie der chemischen Structur nach müssen zwei Reihen von Cyansäureverbindungen existiren, die nach den allgemeinen Formeln

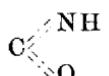


die wahren Cyanate, oder



die Isocyanate, zusammengesetzt sind. Bis jetzt ist bekanntlich nur eine dieser beiden Reihen von Cyanaten erforscht, deren Constitution aber nicht sicher constatirt ist, so dass sie von einigen den wahren, von anderen den Isocyanaten zugezählt werden. Nur die Cyansäure-ester sind in beiden Reihen bekannt.

Speculationen, die bis jetzt über die Constitution der bekannten Cyansäuresalze, so wie auch der Cyansäure selbst angestellt sind, entbehren meiner Ansicht nach vollkommen der experimentellen Grundlagen. Nur andeutend will ich hier aus manch Anderen, die jüngst in diesen Berichten¹⁾ erschienene Ansicht des Hrn. Nencki hervorheben, der aus seinen Versuchen für die Cyanursäure eine Formel ableitete und aus dieser zurück auf die Formel



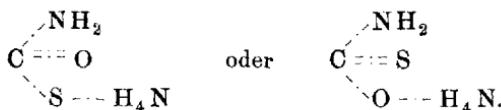
für Cyansäure schloss, mit welch letzterem Schlusse wohl Viele mit mir nicht einverstanden wären. Beiläufig dasselbe möchte ich für die ebendaselbst gegebenen Formeln der Disulfo- und Persulfocyanursäure bemerken, Formeln die vollkommen mit den von Glutz gegebenen übereinstimmen, des Beweises aber dringend bedürfen.

Es wäre nun nach alldem von höchster theoretischer Wichtigkeit, unbestrittene, experimentelle Beweise für die Constitution der Cyanate beizubringen und eventuell die fehlende Reihe zu entdecken.

In Folgendem will ich meine in dieser Richtung angestellten Versuche kurz zusammenfassen und hoffe schon jetzt einiges zum Verständniss dieses dunklen Problems beizubringen.

Das sogenannte oxysulfocarbaminsaure Ammonium kann bekanntlich durch zwei Formeln repräsentirt werden, nämlich:

¹⁾ Diese Berichte IX, Seite 247, 248.



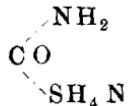
Das Salz, welches durch Zusammenbringen von CO_2 mit H_4N entsteht, ist nun nach der ersteren Formel zusammengesetzt.

Die hiehergehörigen Versuche von Berthelot und Kretschmar¹⁾, die beide aus dem so dargestellten oxysulfocarbaminsauren Ammonium durch Entziehen der Elemente von H_2S Harnstoff darstellten, waren mir nicht beweisend genug; ich stellte also Versuche an, und zwar noch vor vier Jahren in Gesellschaft mit meinem Freunde Hrn. Steiner, wodurch wir auf viel glatterem Wege Harnstoff bekamen.

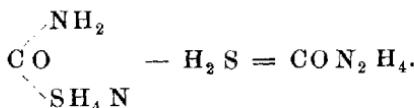
Erst in jüngster Zeit gelang es mir aber durch Entschwefelung jenes Ammonsalzes mittelst Quecksilberoxyd, bei niederer Temperatur, bis zu 80 pCt. der theoretischen Menge Harnstoff zu erhalten. Derselbe schmilzt bei 130° und zeigt die Reactionen des gewöhnlichen Harnstoffs.

Die erwähnte, mit Hrn. Steiner ausgeführte, aber wie es scheint bei weitem nicht so ergiebige Verfahren besteht einfach darin, die alkoholische Lösung, oder auch das Salz mit Alkohol überschichtet, der Luft auszusetzen. Nach einiger Zeit schiessen Schwefelkrystalle aus und in der Lösung ist Harnstoff in ziemlicher Menge enthalten.

Aus diesem Resultat glaube ich vollkommen berechtigt zu sein, dem oxysulfocarbaminsauren Ammonium die Formel, in welcher die Carbonylgruppe CO enthalten ist, also

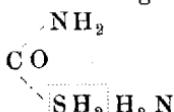


beizulegen. Es werden also von letzterem bei Bildung des Harnstoffs die Elemente des Schwefelwasserstoffs entzogen, denn:



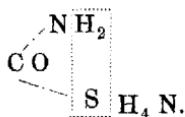
Was nun den Mechanismus dieses Proesses betrifft, so könnte man a priori zwei Fälle annehmen.

Entweder liefert das Ammonium die zwei Wasserstoffatome, wie es die eingeklammerten Elemente zeigen:



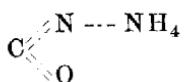
¹⁾ Journal f. pract. Chemie 7, 474.

oder aber ist das Amid die Wasserstoff liefernde Gruppe:



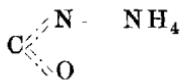
Der Versuch sollte zwischen beiden Fällen entscheiden.

Ist die erstere Annahme die richtige, so muss die entschwefelte Flüssigkeit schon Harnstoff enthalten; im zweiten Falle aber muss sich zuerst ein cyansaures Ammonium und zwar die Isoverbindung von der Formel:



bilden, welches dann die Fähigkeit besässse, sich in Harnstoff umzuwandeln.

Die durch Quecksilberoxyd entschwefelte Flüssigkeit von oxysulfo-carbaminsaurem Ammon enthält ein Ammonsalz, welches, mit Säuren braust, mit Silber-, Blei- und anderen Salzen reichliche Niederschläge giebt, welche stickstoffhaltig und wasserstofffrei sind. Dieses Ammoniaksalz nun, welches eingedampft Harnstoff giebt, kann nichts anderes als cyansaures Ammonium sein und zwar:



Die anderen Salze müssen folglich die allgemeine Formel CONM^4 haben.

Bevor ich diese Resultate der Oeffentlichkeit übergab, habe ich für nötig erachtet, wenigstens für die Silber- und Bleisalze analytische Belege beizubringen.

Silbersalz.

Aus dem Ammoniumsalz durch fractionirte Fällung dargestellt, ist weiss, ändert die Farbe an der Luft. In verdünnter Schwefelsäure löst es sich vollkommen schon in der Kälte, indem sämmtlicher C als CO_2 entweicht, der Stickstoff bleibt vollkommen als Ammonsalz zurück. Beim Erhitzen wird das vollkommen trockene Salz dunkel, und lässt ein eigenthümliches Knistern hören, vor der Blaselampe erhitzt, bleibt metallisches Silber in geschmolzenen Körnern zurück.

	Gefunden.	Berechnet.
Ag	71.35	72
C	7.27	8
N	9.55	9.33
H	0.16	0

Bleisalz.

Bereitet wie das frühere, nicht fractionirt; weisser, nicht kry-stallinischer Niederschlag.

	Berechnet.	Gefunden.
Pb	72.19	71.13

Wenn ich nun noch bemerke, dass bei der Entschwefelung des oxysulfocarbaminsauren Ammon mittelst Quecksilberoxyd eine kleine Quantität eines anderen Produktes sich bildet, dass folglich die erhaltenen schweren Metallsalze nicht absolut rein gewesen sind, so erklären sich die erhaltenen Differenzen hinlänglich; es wird wohl keine überaus grosse Schwierigkeit machen, wenigstens die durch Fällung erhaltbaren Silber und Bleisalze mittelst fractionirter Fällung absolut rein zu bekommen.

Die Alkalien und alkalischen Erden geben mit dem isocyansauren Ammon keine Niederschläge, doch hoffe ich selbe auf folgendem Wege zu erhalten.

Aus oxysulfocarbaminsaurem Ammon gelang es mir das Kalisalz vollkommen rein darzustellen; selbes lässt sich nun mit Quecksilberoxyd ebenfalls entschwefeln, wie wohl sich hier noch bemerkbarer eine andere Substanz zu bilden scheint. Ich glaube nun vollkommen begründet die Ansicht aussprechen zu dürfen, dass das aus oxysulfocarbaminsaurem Ammon bei niederer Temperatur und in nahe theoretischer Menge erhaltene Cyanat der isocyansauren Reihe angehört, eine Ansicht, die wie man sieht auf Umstände gegründet ist (niedere Temperatur und grosse Ausbeute) wo den jetzigen Anschauungen gemäss, wenigstens keine molecularen Umlagerungen stattfinden können.

Ich will mich vorläufig nicht bestimmt darüber aussern, ob diese Verbindungen mit den bislang bekannten isomer oder identisch sind, zu diesem Ausspruche wird es nötig sein, beide Reihen der Salze einem eingehenden, vergleichenden Studium zu unterwerfen. Trotzdem glaube ich nicht verschweigen zu dürfen, dass, während die bisher bekannte Säure ein grünblaues Kupfersalz bildet, meine mit Kupfersalzen einen hell grünlichblauen Niederschlag gibt.

Ich werde mich nun neben Darstellung und Studium der Iso-cyanate, hauptsächlich auf die der wahren Cyanate verlegen, indem ich mich der Einwirkung der CNOH des $\text{CN} \cdots \text{Cl}$ etc. zur Darstellung derselben, unter besonderer Berücksichtigung aller Verhältnisse, bedienen werde.

Diese Versuche veranlassten naturgemäss, parallele in der entsprechenden Schwefelreihe anzustellen. Schon seit längerer Zeit ist es mir gelungen, sulfocarbaminsaures Ammon ohne gleichzeitige Bil-

dung von trisulfocarbonsaurem Ammon, auf sehr leichte Art rein zu erhalten. Auch die Alkalialze desselben habe ich schon dargestellt. Die Entschwefelung derselben geschieht mit gleicher Leichtigkeit wie oben. Ich gedenke nun diese Rhodanate, denen offenbar die allgemeine Formel $CSN M^I$ zukommt, mit den echten, aus wahren Cyanverbindungen dargestellten Sulfocyanaten zu vergleichen.

Hr. Ludwig Solymosi beschäftigt sich schon mit dem Studium der oxysulfo- und sulfocarbaminsauren Verbindungen.

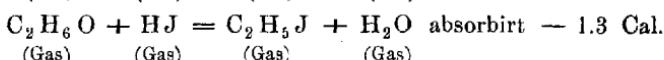
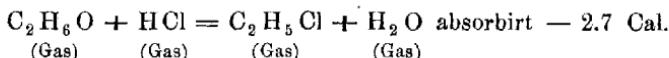
Correspondenz.

125. A. Henninger, aus Paris, 14. März 1876.

Academie, Sitzung vom 14. Februar.

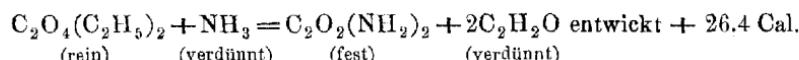
Die Aether der Wasserstoffsäuren bilden sich aus Alkohol und Säure zu langsam, als das die dabei stattfindende Wärmetonung direct bestimmt werden könnte.

Hr. Berthelot berechnet dieselbe aus der Verbindungstonung von Aethylen und Wasserstoffsäure, welche zwar nicht bekannt ist aber der Verbindungstonung von Amylen und Wasserstoffsäure sehr nahe kommen wird:



Die Auflösung der Wasserstoffsäuren in Alkohol entwickelt eine etwas grössere Wärmemenge als die Auflösung in Wasser; die frischen Lösungen enthalten jedoch keine Spur Haloïdäther, sondern wahrscheinlich molekulare Verbindungen von Alkohol und Wasserstoffsäure.

Hr. Berthelot hat die Bildung des Oxamids thermisch untersucht



hieraus kann man mit Zugrundelegung der Verseifungswärme des Aethyloxalats durch Ammoniak (+ 32 Cal.; berechnet aus der Verseifungswärme durch Natron) und der Lösungswärme des Ammoniumoxalats folgenden Werth berechnen:

