

263. Anton Fleischer: Zur Frage über die Structur der Cyansäureverbindungen.

(Mittheilungen aus dem Universitäts-Laboratorium zu Klausenburg.)
(Eingegangen am 19. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In einem Aufsatze „Ueber Cyansäureverbindungen“¹⁾ habe ich auf Grund der glatten Umwandlung des oxysulfocarbaminsauren Ammoniums in Harnstoff respective in das intermediäre Produkt cyansaures Ammonium, den Schluss gefolgert, dass dem oxysulfocarbaminsauren

Ammonium die Formel $\text{CO} \begin{array}{l} \diagup \text{NH}_2 \\ \diagdown \text{SNH}_4 \end{array}$ beigelegt werden muss und fol-

lich die erhaltene cyansaure Verbindung der Isocyansäure Reihe $\text{CO} \equiv \text{N} \text{NH}_4$ angehört.

Dem entgegen hat Hr. Claus²⁾, sich auf die leichte Entschwefelung des Sulfoharnstoffs stützend, seine Ansicht dahin ausgesprochen, „dass der umgekehrte Schluss zu Gunsten der Formel

$\text{CS} \begin{array}{l} \diagup \text{NH}_2 \\ \diagdown \text{ONH}_4 \end{array}$ mindestens ebenso gerechtfertigt erscheint“;

dass er ferner den von mir versuchten experimentellen Beleg für die Entscheidung der Formeln des oxysulfocarbaminsauren Ammoniums resp. cyansauren Ammonium's, nicht als solchen anerkennen kann.

Zuvörderst muss ich bemerken, dass ich das Beispiel von der Entschwefelung des Sulfoharnstoffs für vorliegenden Fall nicht sehr glücklich gewählt betrachte. Ich hatte nämlich in meinem erwähnten Aufsatze nicht im Entferntesten behauptet, dass Schwefelverbindungen, in denen der Schwefel offenbar in doppelter Bindung enthalten ist,³⁾ überhaupt nicht entschwefelt werden könnten; ähnliche Fälle zu citiren dürfte wohl nicht besonders schwierig sein.

Bei Verbindungen aber mit so grundverschiedenen chemischen Eigenschaften, wie sie Sulfoharnstoff und oxysulfocarbaminsaures Ammonium besitzen, kann man füglich aus analogem Verhalten gegen Entschwefelungsmittel, sicher nicht auf gleiche Structur schliessen.

Uebrigens sind leichte Entschwefelung und reichliche Ausbeute keineswegs die einzigen Gründe, aus denen ich mich vollkommen berechtigt fühlte, meine Schlüsse zu machen. Ich muss gestehen, dass ich die hierhergehörige Begründung damals unvollkommen behandelte, indem ich sie in erwähnter Abhandlung theilweise nur andeutete, theil-

¹⁾ Diese Berichte IX, S. 436.

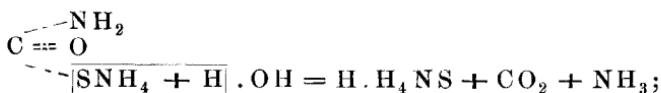
²⁾ Diese Berichte IX, S. 723.

³⁾ An demselben Kohlenstoffatom.

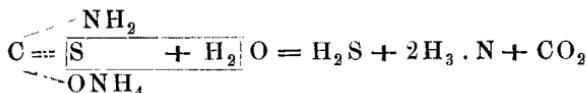
weise aber gänzlich verschwieg, und zwar absichtlich aus dem Grunde, weil ich mir das ausgedehnteste Studium in dieser Richtung vorbehielt.

Zuerst will ich nun die schon flüchtig angedeuteten Gründe hervorheben.

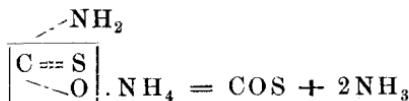
Oxysulfocarbaminsaures Ammonium wird an feuchter Luft oder überhaupt bei Anwesenheit von Wasser (unter Aether z. B.) sehr bald gelb, es entsteht Schwefelammonium und Ammoniak entweicht, offenbar nach der Formel:



wollte man diese leichte Zersetzung mit der anderen Formel erklären, so müsste man ähnlich wie beim Entschwefeln des Sulfoharnstoff annehmen, der doppeltgebundene Schwefel würde durch Sauerstoff ersetzt



oder aber man müsste annehmen, das Oxysulfocarbaminsaure Ammon zerstiele in seine Generatoren



Kohlenoxysulfid und Ammoniak, welche dann in Gegenwart von Wasser bekanntlich Schwefelammonium geben.

Es wird wohl unbestritten wahrscheinlicher sein, dass unter sonst gleichen Umständen, der einfach an Kohlenstoff gebundene Schwefel leichter ersetzt oder angegriffen wird, wie der doppelt gebundene; fürs Zweite ist es aber nicht wohl einzusehen, weshalb bei gewöhnlicher Bildungstemperatur das Salz in seine Generatoren zerstiele.

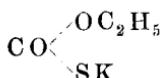
Kretzschmar erhielt¹⁾ beim Erhitzen des oxysulfocarbaminsauren Ammons in geschlossenen Röhren nur Harnstoff, beim Erhitzen der wässrigen Lösung keine Spur von Rhodanammonium.

Nun hat aber Salomon in seinen ausführlichen Arbeiten über Schwefelkohlensäureäther²⁾, die in genetischer Beziehung unserer Verbindung vergleichbar sind, gefunden, dass die CS-Gruppe enthaltenen stets Rhodanammon liefern, während die CO enthaltenden selber nicht, sondern Harnstoff oder Urethan.

¹⁾ Journ. f. pract. Chemie Bd. VII, S. 475.

²⁾ Journal f. pract. Chemie Bd. VI, S. 433, Bd. VIII. S. 114.

Bender¹⁾ erhielt durch Einleiten von COS in weingeistige Kalilösung ein Salz von der Zusammensetzung $KCO_2SC_2H_5$, aus welchem Salomon²⁾ durch Behandlung mit BrC_2H_5 den entsprechenden Aethyläther erhielt, welcher genau die Eigenschaften des
 $\begin{array}{c} OC_2H_5 \\ | \\ CO \backslash SC_2H_5 \end{array}$ zeigt, folglich das genannte Kalisalz die Formel:
 $\begin{array}{c} OC_2H_5 \\ | \\ CO \backslash SK \end{array}$ besitzt. Die Bildung dieses Salzes erfolgt nun offenbar dadurch, dass der doppeltgebundene Schwefel des COS angegriffen wird, er wird aufgerichtet möchte man sagen. Salomon kommt zu derselben Schlussfolgerung indem er die Resultate der Zersetzung der Xanthogensäureäther durch KHO zusammenfasst. Er sagt, es scheint beinahe als wenn der Aether bei der Reaction in Kohlenoxysulfid und seinen anderen Componenten zerfiele und das freiwerdende COS sich sofort mit dem vorhandenen Kaliumäthylat zu dem Salze



vereinigte.

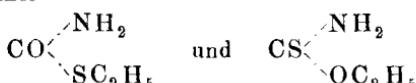
Bei der Bildung des oxysulfocarbaminsauren Ammoniums ist nun der Vorgang sehr wahrscheinlich der nämliche. Durch das NH_3 wird der doppelt gebundene Schwefel angegriffen, er wird zuerst aufgerichtet
 $\begin{array}{c} NH_2 \\ | \\ CO \backslash SH \end{array}$, alsdann bildet sich durch überschüssiges Ammoniak das

Ammonsalz.

Schliesslich noch ein Argument.

Ueber die Constitution des oxysulfocarbaminsauren Ammons wird wohl ohne Gegenrede die Darstellung eines seiner Aether Aufschluss geben.

Den zwei möglichen isomeren Ammonsalzen entsprechen z. B. zwei isomere Aethyläther



die beide schon dargestellt, und deren Eigenschaften bekannt sind.

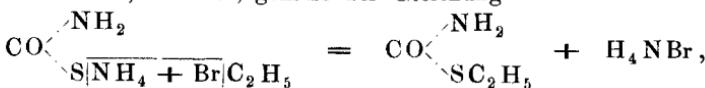
Die erstere Verbindung wurde von Salomon³⁾ durch Einwirkung von $CO\backslash Cl$ auf NH_3 erhalten; die andere ist das längst bekannte sogenannte Xanthogenamid.

¹⁾ Annalen d. Chem. u. Pharm. Bd. 148, S. 138.

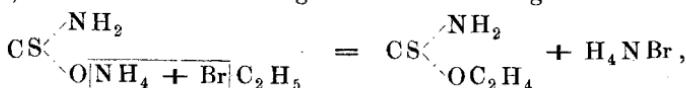
²⁾ Journal f. pract. Chem. Bd. VI, S. 441.

³⁾ Journal f. pract. Chem. Bd. VII, S. 256.

Hat also oxysulfocarbaminsaures Ammonium die von mir behauptete Formel, so muss, gemäss der Gleichung



die von Salomon Carbonylsulfäthylamin genannte Verbindung entstehen, im anderen Falle aber gemäss der Gleichung



das längst bekannte Xanthogenamid.

Werden beide Körper, das Ammonsalz und Bromäthyl, in geschlossenen Röhren, oder auch nur in festgeschlossenen Flaschen im Wasserbade erhitzt, so resultirt ein Körper, der alle Eigenschaften des $\text{CO} \begin{cases} \text{NH}_2 \\ | \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{cases}$ zeigt. Er ist in kaltem Wasser nicht löslich, jedoch in heissem wie auch in Alkohol und Aether. Der Schmelzpunkt liegt bei 108° , Salomon fand ihn zwischen $107-109^\circ$. Xanthogenamid schmilzt bei 38° .

Die Lösung desselben giebt mit schwefelsaurem Kupfer einen selbst beim Kochen unveränderlichen, gelblich weissen Niederschlag.

Salpetersaures Silber erzeugt ein weisses, sich nicht schwärzendes Präcipitat. Mit Platinchlorid entsteht in der Wärme ein gelber Niederschlag.

Nach alledem ist der Körper unstreitig $\text{CO} \begin{cases} \text{NH}_2 \\ | \\ \text{SC}_2\text{H}_5 \end{cases}$
folglich das Ammonsalz $\text{CO} \begin{cases} \text{NH}_2 \\ | \\ \text{SNH}_4 \end{cases}$

Ich hatte also Grund die leichte Entschwefelung in diesem Falle, nicht aber in einem jeden beliebigen, der einfachen Bindung des Schwefels zuzuschreiben. Ich fühle mich auch bei dieser Gelegenheit berechtigt, den hier gezogenen Schluss auf das dem oxysulfocarbaminsauren Ammonium in allen Stücken, Bildungsweise, chemischen Eigenschaften und folglich auch chemischer Structur, so nahe verwandte sulfocarbaminsaure Ammonium auszudehnen.

Dieser Körper entsteht bekanntlich genau so wie der frühere, durch Einwirkung von CS_2 und NH_3 , seine Structur ist wohl ohne Zweifel $\text{CS} \begin{cases} \text{NH}_2 \\ | \\ \text{SNH}_4 \end{cases}$.

Dieser Körper lässt nun in alkoholischer Lösung an der Luft ein Atom Schwefel fallen, welcher in Krystallen anschiesst. Durch Quecksilberoxyd lässt sich dieser Körper ebenfalls sehr leicht ent-

schwefeln, in beiden Fällen also genau wie die Oxyverbindung. Es entsteht bei dieser Reaction ein Rhodanammon, das durch Quecksilberoxyd wenigstens unter gleichen Umständen nicht entschwefelt werden kann.

Der ausgeschiedene Schwefel ist nach Obigem höchst wahrscheinlich der einfach gebundene und dem entstehenden Rhodansalz kommt wohl die Formel CSNNH_4 zu.

Nach dem was ich hier für die Structur des oxysulfocarbaminsauren Ammoniums vorgebracht habe, ist wohl die Structur des bei seiner Entschwefelung bei niedriger Temperatur und in reichlicher Menge entstehenden cyansauren Ammoniums ohne Wiederrede



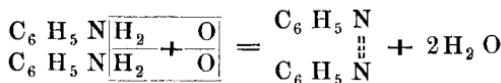
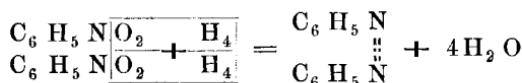
der hieher bezügliche „umgekehrte Schluss“ des Hrn. Claus ist also keineswegs ebenso berechtigt als dieser mein directer, das citirte Beispiel hat füglich als Gegenbeweis keinen Werth.

264. Anton Fleischer: Ueber Bildung von Azoverbindungen.

(Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium zu Klausenburg.)

(Eingegangen am 19. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Azoverbindungen bilden sich bekanntlich durch Reduction oder Oxydation von Nitro- resp. Amidoverbindungen des Benzols. Gemäss den Gleichungen:



wird nun die charakteristische Stickstoffbindung derselben an zwei verschiedenen Molekülen angehörigen Stickstoffatomen bewerkstelligt. Es drängte sich die Frage auf, ob wohl die Azobindung an zwei demselben Molekül angehörigen Stickstoffatomen bewirkt werden könnte. Zu diesem Zwecke schien mir die Anilide der CO_2 , CS_2 und der Oxalsäure besonders geeignet.

An den Verbindungen, welchen unzweifelhaft die Formeln

