

312. Ad. Claus: Ueber die Structur der Cyansäure und Cyanursäure.

(Eingegangen am 24. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

Als ich unter dem obigen Titel vor einiger Zeit in diesen Berichten (IX, 722) davor warnte, in den, von Herrn Nencki für die Guanaminderivata entwickelten Formeln einen Beweis für die Imidstructur der Cyansäure und Cyanursäure zu erblicken, da verwarnte ich mich ausdrücklich davor, damit eine Discussion über die Auffassung der genannten Säuren im Allgemeinen zu provociren. Leider hat sich aber — wie es mir scheint, in Folge eines totalen Missverstehens meiner Absicht — doch eine Diskussion an meine Notiz, die durchaus nicht die Hydroxylstructur der Cyansäure etc. als bewiesen hingestellt, angeknüpft, und ich kann es um so weniger vermeiden, den Bemerkungen der Herren Nencki und Fleischer mit einigen Worten zu entgegnen. Um aber damit die ganze Controverse zu erledigen und jedem weitem Missverständniss vorzubeugen, scheint es mir gerathen, zunächst zu betonen, dass es sich allein um die nur in einer Form bekannten Cyansäure- und Cyanursäure-Verbindungen — also besonders die Hydrate und Metallsalze — hier handeln kann, und für diese eine Entscheidung zu Gunsten der einen $\left(\text{C}_{\text{OH}}^{\text{N}}\right)$ oder andern $\left(\text{C}_{\text{NH}}^{\text{O}}\right)$ Formel zu treffen nach meiner Ansicht weder beweisende noch zwingende Gründe vorliegen; denn die meisten Reactionen lassen sich gleich leicht nach beiden Ansichten ableiten, und wenn einzelne mehr für die eine Auffassung zu sprechen scheinen, so lassen sich auch wieder andere Thatsachen anführen, die die andere wahrscheinlicher zu machen scheinen.

Herr Nencki, der am Schluss seiner Notiz allerdings das Zugeständniss macht, dass an und für sich betrachtet die Constitution der Guanamine und der Cyanursäure ebenso gut nach der einen, wie nach der andern Formel erklärt werden kann (also in dieser Hinsicht ganz meiner Meinung ist), glaubt doch solche beweisende Gründe zu Gunsten der Imidformel aufführen zu können. Er sagt: „dass die Cyansäure ein Carbimid ist, dafür sprechen hinreichende Beobachtungen, die nur unter dieser Annahme verständlich sein können. So der leichte Zerfall in CO^2 und $\text{NH}^3!$ “ Nun, ich muss gestehen, dieses erste Argument lässt sich an Mangel an Beweiskraft nicht übertreffen: denn Herr Nencki schreibt doch die Blausäure $\text{C}_{\text{H}}^{\text{N}}$ und erklärt demnach ihren Zerfall in Ameisensäure und Ammonik nach der Gleichung:



Und dem gegenüber sollte er die ganz analoge Gleichung:



für unverständlich erklären müssen? —

Die zweite Beobachtung, die Herr Nencki anführt, die Bildung von Formamid mit nascirendem Wasserstoffe kann doch wohl nicht als Thatsache hingestellt und als Beweismittel angezogen werden; denn ausser der kurzen Notiz Basaro's aus dem Jahre 1871, ist, soweit mir, und wie es scheint auch Herrn Nencki bekannt, keine Bestätigung dieser Reaction in unserer Literatur zu finden: durch die Analyse ist die Bildung des Formamids also jedenfalls nicht bestätigt,

und eine Verbindung von der Formel $\text{C} \begin{array}{|c|} \hline \text{H}^2 \\ \hline \text{NH}_2 \\ \hline \text{OH} \\ \hline \end{array}$, die sich durch Wasser-

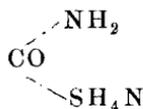
stoffaddition aus der Formel $\text{C} \begin{array}{|c|} \hline \text{N} \\ \hline \text{OH} \\ \hline \end{array}$ arbeiten liesse, würde jedenfalls in ihren Reactionen (Bildung von Ameisensäure und Ammoniak, reducirender Wirkung etc.) dem Formamid¹⁾ sehr nahe stehen.

Sein drittes Argument: „die Bildung der Carbimid- (Isoeysäure-) Aether aus cyansaurem Kali“ hat Herr Nencki durch seine folgende Auseinandersetzung eigentlich selbst entwaffnet, wenn er sagt: „Andrerseits weist die Literatur der Cyankörper Fälle genug auf, die deutlich zeigen, wie unbeständig die wahren Cyansäureverbindungen sind und wie leicht sie in die entsprechenden Carbimidverbindungen übergehen. Schon das durch Einwirkung von NH_3 auf Chlorcyan entstehende Cyanamid ... scheint Carbodiimid zu sein.“ Also in dem Chlorcyan wird noch die wahre Cyangruppe der Formel $\text{C} \begin{array}{|c|} \hline \text{N} \\ \hline \text{Cl} \\ \hline \end{array}$ entsprechend, angenommen; aber in dem Moment, wo statt des Cl die NH_2 gruppe eingeführt werden soll, da tritt Umlagerung zu Carbimid ein! Ganz schön! Aber wo bleibt nun der Beweis, dass es bei der Ueberführung des cyansauren Salzes in den Aether nicht gerade so ist, oder sein kann? Warum kann in dem cyansauren Kali keine wahre Cyanverbindung sein, die erst in dem Augenblick, in welchem für das K eine Alkylgruppe eingeführt werden soll, ganz analog wie bei der Cyanamidbildung in die Carbimidbindung übergeht?

¹⁾ Herr Gaess hat auf meine Veranlassung das genauere Studium der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Cyansäure in Angriff genommen.

Darin also, dass aus den cyansauren Salzen direct die Isocyan-säureäther erhalten werden, liegt absolut kein endgiltiger Beweis dafür, dass auch schon in den ersteren die Carbimidbindung anzunehmen ist. Und ganz das Gleiche gilt in Betreff der sogen. substituirten Melamine Hofman's, die Herr Nencki ebenfalls citirt. In Beziehung auf die Structurformeln dieser interessanten Verbindungen stimme ich vollkommen mit Herrn Nencki überein, aber wie ich schon vor einiger Zeit hervorhob, (vgl. Lieb. Ann. 179, 120.) halte ich sie nicht für wirkliche Substitute des Melamin's von welchem sie in allen ihren Eigenschaften ja bekanntlich auch sehr abweichen. —

Aus der Notiz des Herrn Fleischer (diese Ber. IX, 988) möchte ich nur einen Punkt berühren: Herr Fleischer bemerkt nämlich, dass er das von mir gewählte Beispiel von der Entschwefelung des Sulfoharnstoffes für nicht sehr glücklich gewählt betrachte, da er nicht behauptet habe, dass Schwefelverbindungen, in denen der Schwefel doppelt an dasselbe Kohlenstoffatom gelagert sei, nicht entschwefelt werden könnten. — Nun Herr Fleischer hatte gesagt (Seite 473): „Aus diesem Resultat (der leichten Entschwefelung und der Ausbeute von 80 p. Ct. der theoretischen Menge Harnstoff) glaube ich vollkommen berechtigt zu sein, die Formel, in welcher die COgruppe enthalten ist, also



anzunehmen, das heisst, in gewöhnliches Deutsch gebracht, doch wohl nichts anderes als: aus dieser leichten Entschwefelung ziehe ich den Schluss, dass der Schwefel nicht doppelt gebunden ist, und das scheint mir doch genau auf das hinauszukommen, wovon Herr Fleischer behauptet, es nicht gesagt zu haben. Die hierauf folgende, lehrreiche Insinuation über die Berechtigung zu Schlüssen über die Struktur wird noch übertroffen durch den daran angeknüpften indirekten Vorwurf, Gründe, die Herr Fleischer absichtlich verschwieg, bei Beurtheilung seiner Schlussfolgerungen unberücksichtigt gelassen zu haben. Ich muss gestehen, diese Gründe hätte uns Herr Fleischer getrost in seiner ersten Mittheilung verrathen können, ohne Gefahr zu laufen, ein Plagiat zu erleiden: Auch auf sie passt die Bemerkung des Herrn Nencki (S. 1012) von dem Suchen nach experimentellen Beweisen, denen man es von vorne herein ansieht, dass sie Nichts beweisen können.

Freiburg i/Br. d. 22. Juli 1876.