

Die Erscheinungen zu Anfang der Reduction unterscheiden sich bedeutend von den von Russell beobachteten. Er sagt ungefähr Folgendes: „durch eine gesättigte Lösung muss der Wasserstoff ungefähr eine halbe Stunde geleitet werden, ehe eine Reduction stattfindet etc.“ Nachdem der Wasserstoff lange genug durch die Flüssigkeit gestrichen war, um eine theilweise Aenderung der Atmosphäre zu bewirken, ein Zeitraum von nur einigen Minuten, trat eine äusserst zarte Färbung in der Flüssigkeit ein, welche nach und nach deutlich blau-violett wurde. Die Flüssigkeit wurde alsbald trübe und rasch grau, worauf die Fällung stattfand. Die Erscheinung des Silbers ist sehr schön, besonders nachdem die Fällung einige Zeit stattgefunden hat, indem die Krystalle gross und glänzend sind.

In allen Fällen wird nach Ausfällen des Silbers die Lösung zunehmend sauer.

So ergab sich in einem Falle:

0.6320 Gr. gefälltes Ag oder 15.34 pCt. des vorhandenen,
durch die Fällung in Freiheit gesetzte Salpetersäure

0.3688 Gr. oder 15.34 pC. der Gesamtmenge,
ohne dass die Grenze der Fällbarkeit erreicht gewesen wäre.

386. Ant. Fleischer: Zur Frage über die Structur der Cyansäureverbindungen.

(Eingegangen am 29. Septbr.; verl. in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

In zwei Aufsätzen¹⁾ habe ich meine angestellten Versuche zur Klärung obiger Frage mitgetheilt, von zwei Seiten her erfolgten Bemerkungen darauf, die ich nicht unerwidert lassen kann.

Herr Nencki²⁾ meint, dass, wenn ich den allbekanntesten Experimenten (s. unten), die also auch mir bekannt sein mussten, mehr Aufmerksamkeit geschenkt hätte, ich schwerlich den apodictischen Ausspruch betreffs des Mangels an experimenteller Grundlage in dieser Frage, gethan haben würde.

Ich habe den von diesem Herrn enumerirten Beobachtungen mehr Aufmerksamkeit geschenkt, und bin in Folge dessen gezwungen meinen obigen Ausspruch noch kategorischer zu wiederholen.

Wenn jemand den leichten Zerfall der Cyansäure in Kohlensäure und Ammoniak, die Bildung von Formamid aus derselben durch nasirenden Wasserstoff, die Bildung der isocyansaurem Aether aus cyansaurem Kalium durch Destillation mit Aetherschwefelsäure, die

¹⁾ Diese Berichte IX, S. 436, 988.

²⁾ Diese Berichte IX, S. 1012.

Umwandlung des wahren Methylcyanurates durch Erhitzen in die Isoverbindung¹⁾, und andere tief einwirkende Reactionen auf den eigentlichen Cyansäureverbindungen mehr oder minder weit stehenden Verbindungen, endlich eine ganz willkürlich construirte Formel der Trigensäure als Beweise für die Structur der Cyansäure und ihrer Salze vorbringt, so können selbe wohl als subjective, niemals aber als objective Beweisgründe dafür genommen werden. Nach alldem sollte man aber schliessen, dass Hr. Nencki in Bezug auf Zulassung von Beobachtungen als Gründe der Structurbestimmungen nicht allzu rigoros ist, und doch behauptet er, dass man meinen experimentellen Beweisen von vornherein ansieht, dass sie nichts beweisen können. Welche Gründe Herrn Nencki zu dieser Aussage bestimmten, hat er wohl vergessen mitzuthellen.

Herr Claus hat meinen Ansichten²⁾ in einer ersten Bemerkung entgegengehalten, dass die von mir verfochtene Formel des oxysulfo-carbaminsäuren Ammons nicht bewiesen ist, und dass dann auch für die Cyansäure die von mir vorgeschlagene Formel nicht zulässig ist. Nachdem ich diesen seinen einzigen Einwand in meinem zweiten Aufsätze³⁾ vollkommen widerlegte, nimmt Herr Claus in seiner letzten Notiz aus meiner ersten Arbeit einen Satz zusammenhangslos heraus, übersetzt denselben für eigenen Gebrauch „in gewöhnliches Deutsch“ — *ipsissima verba*⁴⁾ und schliesst sich dem obigen Ausspruch des Herrn Nencki an. Trotzdem muss ich nochmals hervorheben, dass die einzige objective Einwendung des Herrn Claus, nämlich die Frage über die Structur des oxysulfo-carbaminsäuren Ammons, schonungslos beseitigt ist.

Dass Herr Claus jetzt⁴⁾ meinen experimentellen Versuchen trotzdem er früher darauf einging, die Unmöglichkeit von vorn herein ansieht, ist auch ohne Weiteres nicht erklärlich.

Aus diesen Controversen folgt nun als Resultat:

- 1) Die beigebrachten Daten des Herrn Nencki sind als Gründe für die Structur der Cyansäure vollkommen unbrauchbar.
- 2) Der einzige objective Einwand des Herrn Claus gegen meine diesbezügliche Beweisführung ist unnach-sichtig bei Seite gelegt.

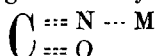
¹⁾ Ein treffendes Beispiel zur Illustration, wie unbeständig die wahren Cyansäureverbindungen sind, denn l. c. steht „Cyanursäure-Methyl geht durch Destillation in die Isoverbindung über. Herr Nencki nennt das „Erwärmen“.

²⁾ Diese Berichte IX, S. 723.

³⁾ Diese Berichte IX, S. 988.

⁴⁾ Diese Berichte IX, S. 1167.

3) Dass also zur Zeit meine experimentellen Versuche, denen zufolge dem von mir dargestellten cyansaurem Salze die Formel



zukommt, unangefochten dastehen.

387. Eduard Lippmann und Josef Hawliczek: Ueber das künstliche Bittermandelöl.

(Aus den Sitzungsberichten d. k. k. Akademie der Wissenschaften.)

Vorgelegt 6. Juli.

Eingegangen am 2. October; verl. in der Sitzung v. Hrn. E. Salkowski.

Dass siedendes Toluol durch Chlorgas in Chlorbenzyl verwandelt wird hat Cannizaro zuerst gezeigt. Auch ist es ihm bereits gelungen, das letztere Derivat auf Umwegen in Bittermandelöl zu verwandeln. Später haben Laut und Grimaux ¹⁾ gezeigt, dass Benzylchlorid mit verdünnter Salpetersäure oder mit Bleinitrat direkt in Benzoesäurealdehyd übergeht.

Andererseits wurde von Limpricht ²⁾ und ferner von Beilstein und Kublberg ³⁾ durch sehr ausführliche Untersuchungen dargethan, dass die Substitution in der Seitenkette des Toluols durch Chlor von der Temperatur der Flüssigkeit jene im Benzolkern von der Anwesenheit von Jod abhängig erscheint. Ferner wurde von denselben bewiesen, dass das zweifach gechlorte Toluol $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCl}_2$ mit dem Bittermandelölchlorid identisch sei. Die von Kekulé aufgestellte Theorie aromatischer Verbindungen macht die Existenz eines Benzaldehydes wie einer Benzoesäure sehr wahrscheinlich, da man vorderhand durch die bekannten Thatsachen gestützt, die Gleichwertigkeit der 6 Wasserstoffatome des Benzols anzunehmen berechtigt ist.

Trotz dieser theoretischen Voraussicht schien uns eine ausführliche Untersuchung des aus Toluol dargestellten Bittermandelöls als wünschenswerth und zwar um so mehr, als die Untersuchung von Laut und Grimaux nur mit wenig Material und nicht comparativ mit dem aus bittern Mandeln gewonnenen Oel ausgeführt wurde.

Wir bezogen das unserer Untersuchung zu Grunde liegende Material aus der Fabrik von Wilhelmi in Leipzig. Dasselbe war aus Toluol dargestellt worden. Das natürliche Oel, welches wir vergleichsweise untersuchten, war französischen Ursprungs.

Das künstlich erzeugte Bittermandelöl bildete eine farblose, blausäurefreie Flüssigkeit, welche bei der fractionirten Destillation zwischen

¹⁾ Bullet. d. l. soc. chim. 1867, 1 sem., pag. 105.

²⁾ Annal. d. Chem. und Pharm. 139, pag. 326.

³⁾ Annal. d. Chem. und Pharm. 146, pag. 317.