

# Ueber die Konstitution der Cyanverbindungen.

Vorläufige Mitteilung von Dr. Armin Langer.

## Betrachtung der möglichen Strukturformeln.

### A. Blausäure.

Die Sache steht so: Es sind zwei Formeln für die Blausäure denkbar, die Nitrilformel  $[H - C \equiv N]$  und die Isonitrilformel  $C \equiv N - H$ . Da es ausgeschlossen ist, daß man eines der beiden Isomere übersehen haben könnte, muß gefolgert werden, daß eine der beiden denkbaren Formen aus inneren chemischen Gründen nicht existenzfähig sein müsse. Es fragt sich nun, welche der beiden Formeln diejenige ist, der innere Wahrscheinlichkeit abgeht.

1. Den ersten Anhaltspunkt zur Entscheidung dieser Frage liefert das periodische System der Elemente. Die Affinität für Wasserstoff nimmt in den Horizontalreihen des periodischen Systems von rechts nach links ab. Gewiß ist die Affinität des Stickstoffs für Wasserstoff größer, als die des Kohlenstoffs.

Damit steht die Erfahrungs-Tatsache in Einklang, daß bei intramolekularen Atom-Verschiebungen der Wasserstoff wohl den Kohlenstoff verlassen und zum Stickstoff überwandern kann (Beispiele: Umwandlung von Methyl-Anilin in p Toluidin; Benzidin-Umlagerung; Umlagerung von Diazoamidobenzol), während mir für den umgekehrten Vorgang, nämlich Ueberwanderung des Wasserstoffs vom Stickstoff zum Kohlenstoff kein einziges Beispiel bekannt ist. Aus diesem Grunde kann man sich wohl vorstellen, daß im Körper  $[H - C \equiv N]$  zur Herstellung des stabilen Zustandes der Wasserstoff vom Kohlenstoff überwandern wird, daß also aller Wahrscheinlichkeit nach der Körper  $C \equiv N - H$  die stabile Form darstellt.

Diese Auffassung geht also dahin, daß aus Formamid analog wie aus anderen Amiden primär das Nitril, also der Körper  $[HCN]$  entsteht, daß dieser Körper aber, weil er nicht existenzfähig ist, sich sofort in  $CNH$  umlagert.

2. Der Säure-Charakter der Blausäure. Wir prüfen abermals zunächst, welche Anhaltspunkte uns das periodische System liefert. Chlorwasserstoff ist eine starke, Schwefelwasserstoff eine schwache Säure, bei Phosphorwasserstoff läßt sich — meines Wissens — eine Jonisation überhaupt nicht nachweisen. Der Dissociationsgrad der Wasserstoff-Verbindungen der Elemente nimmt also ab, wenn man in der zweiten Horizontalreihe des periodischen Systems von rechts nach links fortschreitet.

Eine gleiche Abstufung wird wohl auch in der ersten Reihe des periodischen Systems gelten; d. h. die Wasserstoff-Verbindung des Stickstoffs wird eher einer Jonisation fähig sein, als die des Kohlenstoffs. Man kennt Stickstoff-Wasserstoff-Verbin-

dungen, die nachweisbar elektrolytisch dissoziiert sind: die Stickstoffwasserstoffsäure,  $\text{Jmide}$ , — aber bei gesättigten Kohlenstoff-Wasserstoff-Verbindungen kommt das nicht vor, wiewohl bei Acetylen Billitzer<sup>1)</sup> Jonisation nachweisen konnte. Daraus ist zu schließen, daß es sich bei der Blausäure, die ja nachweisbar elektrolytisch dissoziiert ist, eher um eine N-Säure, als um eine C-Säure handeln dürfte.

### B) Dicyan und Säurecyanide.

Eine der soeben erörterten ganz analoge Frage tritt uns betreffs des Dicyans entgegen. Auch hier kommen zwei Formeln in Betracht:  $[\text{N}\equiv\text{C} \cdot \text{C}\equiv\text{N}]$  und  $\text{C}=\text{N} \cdot \text{N}=\text{C}$ . Die dritte noch denkbare Formel, nämlich die unsymmetrische, kann man wohl von vorne herein außer Spiel lassen.

Was die erstgenannte, die Nitrilformel betrifft, so spricht die Wahrscheinlichkeit dafür, daß der derselben entsprechende Körper wenig stabil wäre. Daß die im allgemeinen so widerstandsfähige C—C-Bindung in gewissen Ausnahmefällen außerordentlich leicht lösbar wird, ist zur Genüge bekannt. Aber eine Regel darüber aufzustellen, wann dies der Fall sein müsse, ist bei unserem heutigen Stande des Wissens unmöglich. Man kann nur einzelne Momente anführen, welche eine solche Disposition bedingen. Dazu scheint mehrfache Bindung an den beiden C-Atomen zu gehören. An der Acetylengruppe haftende Carboxyl- und Aldehyd-Gruppen sind leicht abspaltbar. Ebenso verursacht Carbonyl-Doppelbindung leichte Abspaltbarkeit; und was die mehrfache Bindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff betrifft, so haben uns die äußerst interessanten Versuche von Weddige<sup>1)</sup> und Nef<sup>2)</sup> darüber wichtige Aufschlüsse gebracht. Da die Ergebnisse von Weddige und Nef für meine Auffassung von der größten Wichtigkeit sind, muß ich des nähern darauf eingehen.

Nef hat gefunden, daß Körper, die man sich durch Addition einer Kohlenstoff-Verbindung an Isonitril (Blausäure ist ja auch dazu zu rechnen) entstanden denken kann, jene Verbindung abzuspalten vermögen, wenn das addierte Kohlenstoff-Atom eine Carbonyl- oder Imido-Doppelbindung aufweist. Also Körper von der allgemeinen Formel:



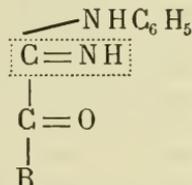
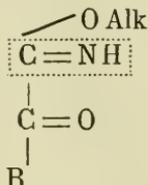
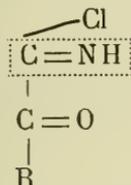
<sup>1)</sup> »Üb. die saure Natur des Acetylen«, »Üb. die Fähigkeit des Kohlenstoffs, Ionen zu bilden«. Mon. Hefte f. Ch. XXIII. 1902.

<sup>1)</sup> Ueb. d. Cyankohlensäure, deren Aether u. Derivate. J. f. pr. Ch. Bd. 10.

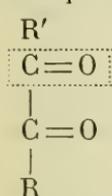
<sup>2)</sup> Ueber das zweiwert. Kohlenstoff-Atom. Annalen 270, 280, 287.

in denen X ein negatives Radikal bedeutet. Das Isonitril (resp. Blausäure) wird dann herausgespalten, wie es in den Formelnbildern durch Einrahmung zum Ausdruck gebracht ist.

Diesen Vorgang hat Nef beobachtet bei den Additionsprodukten von Säurechloriden, Estern und Säureamiden an Isonitrile, also.



Hier ist auf eine Analogie hinzuweisen, durch die der Vorgang allgemeinere Bedeutung gewinnt, nämlich die Kohlenoxyd-Ausspaltung:

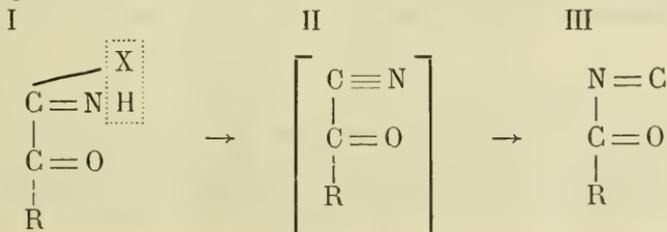


Auch hier tritt — wie so oft — hervor, daß Kohlenoxyd und Blausäure analoge Verbindungen sind.

Nun — um auf den Ausgangspunkt unserer Betrachtung zurückzukommen, — wenn in den angeführten Imidchloriden, — Estern, — Amiden das Kohlenstoff-Atom leicht ablösbar ist von der Kohlenstoff-Kette, so wird — so schließe ich weiter — im Nitril dies umsomehr der Fall sein. Denn im Nitril finden wir dort dreifache Bindung, wo in den erstgenannten Körpern Doppelbindung bestanden hatte. Ich kann nicht finden, daß ich damit eine neue Hypothese in Rechnung stelle, ich finde vielmehr, daß das nach dem Verhalten der Imidchloride u. s. w. a priori zu erwarten ist.

Nun tritt ein weiteres Moment ins Spiel, ein Moment, das schon seit längerer Zeit bekannt ist. Seitdem man die Unterscheidung zwischen Nitrilen und Isonitrilen macht, ist ja bekannt, daß die Cyangruppe in zwei isomeren Formen auftreten kann, die leicht in einander übergehen. Man kann das bildlich durch folgende Umwandlungsgleichung ausdrücken:  $\text{C}=\text{N} \rightleftharpoons \text{C}\equiv\text{N}$ . Diese Umwandlungsfähigkeit der Cyangruppe ist dann das zweite Moment, auf das ich meine Auffassung basiere.

Nun lassen wir den Vorgang in unserer Vorstellung von Anfang bis zu Ende ablaufen:



Wir haben den Körper I, sagen wir ein Imidchlorid. Dieser werde der chemischen Einwirkung unterworfen, welche sonst ein Imidchlorid in Nitril umwandelt, d. h. Chlorwasserstoff werde abgespalten. Primär entsteht gewiß das Nitril (II), das aber hier aus den angegebenen Gründen nicht existenzfähig ist. Das Kohlenstoffatom der Nitrilgruppe wird sich abspalten. Wenn sich aus dem Imidchlorid das Kohlenstoff-Atom abspaltet, so resultieren zwei existenzfähige Körper: Blausäure und Säurechlorid; wenn sich aber aus dem Nitril das Kohlenstoff-Atom abspaltet, so resultieren zwei Körper mit je einer freien Bindungseinheit, zwei Körper also, die nicht existenzfähig sind. Nun vollzieht sich in der für einen Augenblick losgelösten Cyangruppe die Umwandlung, von der oben die Rede war: zwei Kohlenstoff-Valenzen erlöschen und dafür tritt eine freie Stickstoff-Valenz auf; und nun heftet sich die Cyangruppe mittels der letztern am Kohlenstoff des Restes wieder an. Das Resultat ist ein Säurecyanid (III), ein wahres Cyanid oder Isonitril. Man sieht also, daß nach dieser Auffassung der Vorgang auf eine Drehung der Cyangruppe hinausläuft.

Diese Auffassung geht also dahin, daß die Säurecyanide wahre Cyanide, also Isonitrile sind, während man sie bisher für Nitrile gehalten hat. Während wir bei den Verbindungen der Cyangruppe mit Alkylen beide Isomere kennen, Nitril und Isonitril ist die Verbindung der Acylgruppe mit der Cyangruppe nur in einer Form existenzfähig, nämlich in der Isonitrilform.

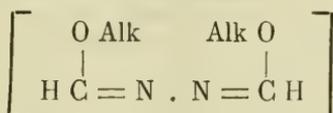
Auf diese Weise gelangen wir dazu, die Säurecyanide den Säurechloriden an die Seite stellen zu können, denn nur die wahre Cyangruppe mit zweiwertigem Kohlenstoff und mit aktiver Stickstoff-Valenz ist den Halogenen vergleichbar.

Nun gehen wir daran, noch die letzte Konsequenz zu ziehen. Haben wir in der Cyankohlensäure ein wahres Cyanid erkannt, so ist das Dicyan die Verbindung von zwei wahren Cyangruppen:  $C \equiv N \cdot N \equiv C$ . Damit ist der Zustand hergestellt, der das Dicyan den Halogenen an die Seite stellt, und der daher einzig und allein nur befriedigen kann.

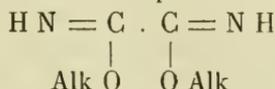
Habe ich bisher gezeigt, wie Oxalsäure über das nicht existenzfähige Dinitril in Dicyan übergeht, so tritt jetzt die umgekehrte Aufgabe an mich heran, zu zeigen, wie das Dicyan sich in Oxalsäure rückverwandeln kann.

Betrachten wir die Formel  $C \equiv N \cdot N \equiv C$ , so fällt eine Ähnlichkeit mit  $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ | \quad | \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot \text{N}\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$  Hydrazobenzol und mit  $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{N} = \text{N} \cdot \text{N}\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$  Amidoazobenzol in die Augen. Von diesen beiden Körpern wissen wir, daß sich bei ihnen unter gewissen Bedingungen durch Drehung beider Bestandteile oder nur eines derselben Kohlenstoff-Bindung einstellt. Nun suchen wir uns

eine Vorstellung zu bilden, wie sich unter Zugrundelegung der Isonitrilformel für das Dicyan die Umwandlung desselben in Oxalsäure gestalten würde. Das Dicyan  $C = N \cdot N = C$  wird der Einwirkung von Alkohol ausgesetzt. Letzterer addiert sich an die zweiwertigen Kohlenstoff-Atome:

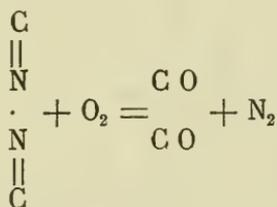


Nun lassen wir die Drehung vor sich gehen, ähnlich wie bei den genannten aromatischen Körpern:



Es entsteht Diimidooxalester, wie es bei der Umwandlung des Dicyans durch Alkohol tatsächlich der Fall ist.

Es gibt eine Reaktion, welche unzweideutig dafür spricht, daß im Dicyan der Kohlenstoff zweiwertig ist; ich meine die Verbrennung, die mittels der Explosionswelle von Dixon genau erforscht ist.



Ich kann nicht unterlassen, darauf hinzuweisen, daß, wenn man für Blausäure die Isonitrilformel postuliert, wie dies durch Nef mit Recht geschehen ist, aber anderseits für das Dicyan an der Nitrilformel festhält, wie dies Nef tut, der Zusammenhang zwischen Blausäure und Dicyan vollkommen aufhören müßte.

Ich glaube nicht, daß es einen unvoreingenommenen Beurteiler geben wird, der sich mit diesem Stande der Dinge befriedigen könnte. Wenn also Nef behauptet, daß nach seinen Forschungen, deren Bedeutung ich nicht verkenne, die Cyan-Frage vollkommen gelöst sei, so muß ich dem bestimmt widersprechen. Ich glaube, daß darin, daß Nef auf halbem Wege stehen geblieben ist, der Grund gelegen ist, weshalb die Isonitrilformel der Blausäure sich noch immer nicht die Anerkennung verschaffen konnte, die ihr gebührt.

### Das chemische Verhalten der Isonitrile und der Nitrile.

Die Reaktionen, die diese Körper geben, lassen sich durchwegs auf Additionen zurückführen. Bei den Isonitrilen erfolgt die Addition an das zweiwertige Kohlenstoffatom, bei den Nitrilen

an die dreifache Bindung  $C \equiv N$  unter Lösung einer Bindungseinheit derselben. Es scheint mir zweckmäßig, bevor ich auf das Detail eingehe, einige allgemeine Begriffe zu fixieren.

Bei Additionen treten immer nur Paare von Valenzen in Aktion. Nun kann es 1. sein, daß die zwei in Aktion tretenden Valenzen des addirenden Körpers durch gleiche oder gleichartige Valenzen des addirten Körpers gesättigt werden. Das ist der Fall, wenn zwei Wasserstoff-Atome, zwei Halogen-Atome, zwei Hydroxylgruppen u. s. f. addirt werden. Dieser Vorgang sei als gleichartige Addition bezeichnet. Hierher ist auch zu rechnen die Addition von unterchloriger Säure, weil die Bestandteile, in die sich dieser Körper sondert, beide elektronegativ sind. Aus demselben Grund scheint mir Addition von Säurechloriden hieher zu gehören. Hieher ist auch zu rechnen die Addition zweiwertiger Atome:  $O$  oder  $S$ , weil ja die beiden Valenzen derselben gleicher Art sind.

2. Kann es sein, daß der addirte Körper sich in zwei ungleichartige, einen positiven und einen negativen Bestandteil sondert. Das ist der Fall bei der Addition von Halogenwasserstoff, Wasser, Alkohol u. s. w. Diese Art von Addition sei ungleichartige Addition genannt.

Für die Ester der Blausäure, die Isonitrile war der Nachweis ihrer Isoform verhältnismäßig leicht und sicher zu führen, u. zw. aus zwei Umständen:

1. Konnte gezeigt werden, daß die Alkylkette bei den Reaktionen, welche oben als ungleichartige Additionen zusammengefasst wurden, bei den Isonitrilen stets am Stickstoff, bei den Nitrilen am Kohlenstoff verblieb.

2. waren die gleichartigen Additionen, die die Isonitrile geben, ein Beweis, daß es sich bei ihnen um ein zweiwertiges Kohlenstoff-Atom handelt.

Nicht so leicht war der Beweis bei der Blausäure selbst:

1. Die Produkte ungleichartiger Addition waren hier, wo am Stickstoff kein Alkyl haftet, ebenso aus der Nitril- wie aus der Isonitrilformel zu erklären.

2. Als es aber Nef gelang an Blausäure resp. Cyaniden gleichartige Additionen zu vollziehen, war auch der chemische Beweis erbracht.

Wie im obigen dargelegt, bin ich geneigt, den Säurecyaniden sowie dem Dicyan Isonitrilform zuzuschreiben. Es fragt sich, wie der chemische Nachweis für diese Auffassung zu erbringen wäre. Diese Aufgabe muß sich bei den Acylcyaniden schwieriger gestalten, als bei den Alkylcyaniden. Denn was

1. die ungleichartigen Additionen anbelangt, so haben wir gesehen, daß sie die Veranlassung zur Drehung der Cyangruppe geben, durch die N-Bindung gegen C-Bindung ausgetauscht

wird. Wir gehen sonach hier, bei den Acylcyaniden eines Kriteriums verlustig, das uns bei den Alkylcyaniden in den Stand gesetzt hat, in den letzteren N-Alkyl-Verbindungen zu erkennen.

2. Wohl aber könnte das Gelingen von gleichartigen Additionen, sowie bei der Blausäure, auch hier den Beweis liefern. Dahin zielende Versuche gedenke ich auszuführen.

Additionsprodukte dieser Art, nämlich:  $\text{Br}_2 \cdot \text{C} : \text{N} : \text{N} : \text{C} \text{Br}_2$  und  $\text{OC} : \text{N} : \text{N} : \text{CO}$  sind übrigens von Thiele<sup>1)</sup> schon dargestellt worden, allerdings nicht durch Addition an Dicyan, sondern auf einem Umweg.

### Die physikalischen Konstanten.

Nef schrieb im Jahre 1892: „Die physikalischen Eigenschaften der Blausäure: Siedepunkt  $26 \cdot 20$ , spezif. Gewicht 0.697 und ihre giftigen Eigenschaften sprechen dafür, daß diese Substanz das Anfangsglied der Isonitrile ist.“ „Es ist zu erwarten, daß der Körper  $\text{HCN}$  neutral sein und einen höhern Siedepunkt und höheres spezifisches Gewicht, als die Blausäure zeigen wird.“

Es scheint mir nun bezeichnend, daß Nef in einer spätern ausführlichen Arbeit die physikalischen Konstanten mit keinem Wort mehr erwähnt. Ich glaube mich nicht zu täuschen, wenn ich das folgendermaßen erkläre: Nef, der aus chemischen Gründen an der Nitrilformel des Dicyans und des Cyankohlensäureesters festhalten zu müssen glaubt, hat gesehen, daß die physikalischen Konstanten dieser Körper mit dieser Auffassung kaum vereinbar sind. Dadurch scheint sein Vertrauen in die physikalischen Konstanten erschüttert worden zu sein, so daß er derselben keine Erwähnung mehr tut. Ich aber finde, daß ein Führer, der einen auf die richtige Fährte gebracht hat, dadurch seine Vertrauenswürdigkeit bewiesen hat, und daß man sich seiner Führung noch weiterhin anvertrauen kann. Es scheint mir daher, daß, wo durch intramolekulare Umlagerungen das Bild verwischt wird, und daher die chemischen Proben als Mittel zur Konstitutionsbestimmung mehr oder minder versagen, die physikalischen Konstanten es sind, welche uns noch Aufschluß über die Konstitution einer Verbindung zu geben imstande sind.

## 1. Siedepunkt.

### A. Blausäure.

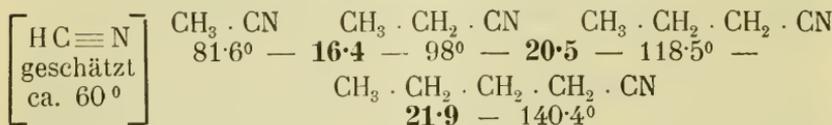
Ich will nun so verfahren, daß ich die Siedepunkte, die den Verbindungen  $\text{HCN}$  und  $\text{CNH}$  zukommen müßten, aus den Siedepunkt bekannter Körper, von denen sich jene Verbindungen ableiten lassen, gewissermaßen extrapolatorisch festzustellen suche. Es ist klar, daß diejenige Formel, deren extrapolirter Siedepunkt

<sup>1)</sup> Berl. Ber. 26. Bd., III. Teil.

mit dem tatsächlichen der Blausäure zusammenfällt, die richtige sein muß.

a) *Als Nitril.*

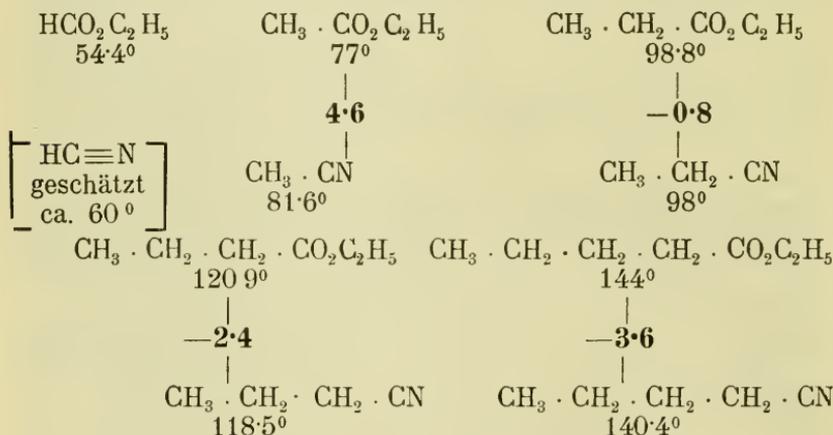
Homologe Reihe der Nitrile.



Ich glaube, daß man nicht weit fehlen kann, wenn man den Siedepunkt der Substanz [HCN] auf ca. 60° schätzt.

Ableitung der Nitrile aus den Aethylestern. Nitrile lassen sich von den Estern ableiten durch Ersetzung der Carbalkoxyl — durch die Nitrilgruppe.

Da die Aethylester in ihren Siedepunkten eine merkwürdige Uebereinstimmung mit den Nitrilen zeigen, führe ich gerade diese an:



Auch diese Zusammenstellung führt dazu, der Verbindung [HCN] einen Siedepunkt von ca 60° zuzuschreiben. Der Siedepunkt-Unterschied zwischen den ersten Gliedern der beiden Reihen würde ca. 6° betragen.

(Schluß folgt).

# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://www.zobodat.at)

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Lotos - Zeitschrift fuer Naturwissenschaften](#)

Jahr/Year: 1913

Band/Volume: [61](#)

Autor(en)/Author(s): Langer Armin

Artikel/Article: [Ueber die Konstitution der Cyanverbindungen 17-24](#)