

Band 61.**Nr. 2.****LOTOS****Prag,****Feber 1913.**

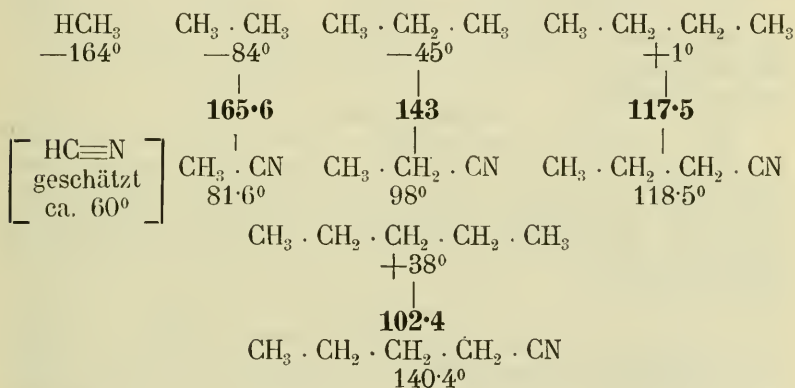
Ueber die Konstitution der Cyanverbindungen.

Vorläufige Mitteilung von Dr. Armin Langer.

(Schluß).

Ableitung der Nitrile aus den Kohlenwasserstoffen.

Man kann die Nitrile von den Kohlenwasserstoffen herleiten durch Ersetzung einer CH_3 -Gruppe durch die $\text{C}\equiv\text{N}$ -Gruppe.

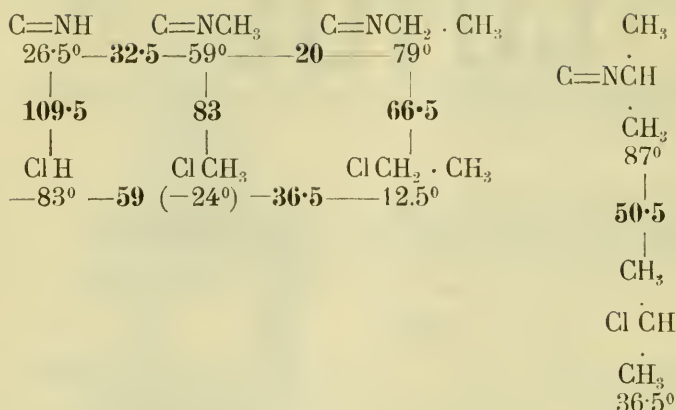


Man sieht, wie die Sdp.-Steigerung, die mit dieser Ersetzung verbunden ist, in der homologen Reihe mit zunehmender C-Zahl abnimmt. Der für die Verbindung $[\text{HCN}]$ angenommene Siedepunkt (60°) ist mit dieser Ableitung vollkommen vereinbar. Der Unterschied zwischen den Siedepunkten der ersten Glieder dieser Reihen wäre dann: 224°.

Nach allen diesen Betrachtungen müßte also der Blausäure, wenn sie die Formel $[\text{HCN}]$ hätte, ein Sdp. von ca. 60° zukommen, während sie in Wirklichkeit bei 26·5° kocht.

b) Als Isonitril.

Betrachtet man dagegen die Blausäure als Isonitril, so ergibt sich folgende Reihe, unter die ich zum Vergleich die Reihe der Alkylchloride setze.



Die Blausäure findet sonach nach ihrem Siedepunkt zu schließen in der Reihe der Isonitrile als erstes Glied derselben ihren natürlichen Platz.

Auf die Siedepunkts-Differenzen zwischen Cyanid und Chlorid komme ich später zu sprechen. Ich bemerke hier nur, daß die Unterschiede in den beiden homologen Reihen sich sehr gut entsprechen.

B. Säurecyanide.

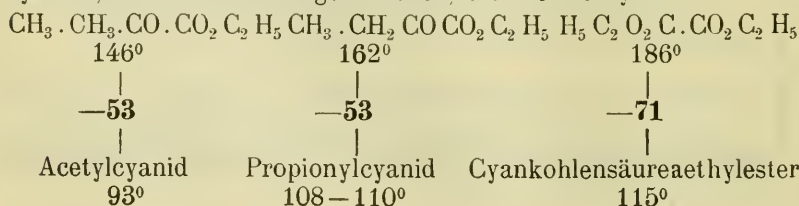
Der Sinn der früher gegebenen Darstellung geht dahin, daß die Nitrilformel, die bisher für Säurecyanide angenommen wurde, nicht richtig ist. Den Beweis für diese Auffassung sehe ich in den physikalischen Konstanten dieser Verbindungen, die mit der Isonitrilformel stimmen, mit der Nitrilformel aber, wie scheint, nicht.

a) Als Nitrile.

Um uns annäherungsweise ein Urteil darüber zu bilden, welche Siedepunkte den Nitrilen der α Ketosäuren und dem Mononitril der Oxalsäure (das Dinitril behandle ich später gesondert) zukommen müßten, möchte ich die Aethylester heranziehen.

Die Aethylester eignen sich hier deshalb zu Vergleichs-Objekten, weil sie als Säure-Derivate den Nitrilen nahestehen; sie bieten aber außerdem noch die Bequemlichkeit, daß ihr Siedepunkt mit demjenigen der Nitrile ungefähr zusammenfällt.

Nun finden wir aber, daß diejenigen Cyanide, bei denen die Cyangruppe an Carbonyl oder Carboxyl haftet, also die Säurecyanide, bedeutend niedriger kochen, als die Aethylester.



Die Unterschiede sind hier so groß, daß sie meiner Meinung nach nicht anders erklärt werden können, als daß man den Säurecyaniden eine von den Nitrilen verschiedene Konstitution zuschreibt.

b) Als Isonitrile.

Sowie wir uns bei den Nitrilen der Ester als Vergleichskörper bedienen, so wollen wir hier zu dem gleichen Zweck die Chloride heranziehen, Verbindungen, welche, als den Isonitrilen analog, sich dazu eignen. Ich setze schon die Isonitrilformel ein:

NC	NC	NC	NC	NC
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO}$	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}$	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}$	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO}$	$\text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$
93°	108—110°	133—137°	208°	115°
38	29	34	14	22
Cl	Cl	Cl	Cl	Cl
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO}$	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}$	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}$	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO}$	$\text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$
55°	80°	101°	194°	93°

Schon eine frühere Tabelle zeigte, daß die Siedepunkt-Unterschiede zwischen der —NC Gruppe und Cl mit steigenden Siedepunkten abnehmen. In diesem Sinn bildet die vorliegende Tabelle die gute Fortsetzung der frühern. Berechnet man sich aber die Siedepunkt-Unterschiede zwischen der —CN Gruppe und Cl, so fallen sie beträchtlich größer aus, so daß sie mit den Differenzen, die zwischen Säurecyaniden und -chloriden bestehen, weniger gut harmonieren. Ich führe als Beispiele an:

$$(\text{Acetonitril } 81.6^\circ) - (\text{Methylchlorid } -24^\circ) = 105.6^\circ$$

$$(\text{Propionitril } 98^\circ) - (\text{Aethylchlorid } 12.5^\circ) = 85.5^\circ$$

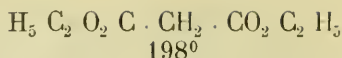
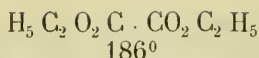
$$(\text{Butyronitril } 118.5^\circ) - (\text{Propylchlorid } 44^\circ) = 74.5^\circ$$

Der Siedepunkt-Abstand zwischen Säurecyanid und Säurechlorid ist also kleiner, als er zu erwarten wäre, wenn die Säurecyanide wirklich die Nitrilform hätten, die ihnen zugeschrieben wird.

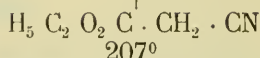
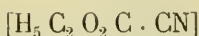
C. Dicyan.

a) Als Dinitril.

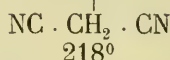
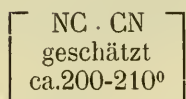
Hier will ich, so wie bei Blausäure, so verfahren, daß ich den Siedepunkt des Dinitrils $[\text{NC} \cdot \text{CN}]$ zu extrapoliren suche. Die geeignetsten Vergleichskörper zu diesem Zweck sind, wie erwähnt, die Aethylester.



9

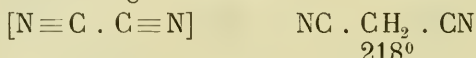


11

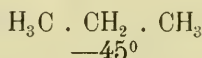
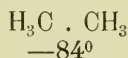


Das Resultat, das aus dieser Vergleichung abzuleiten ist, ist also, daß man dem Körper $[\text{NC} \cdot \text{CN}]$ einen Siedepunkt von ca. 200—210° zuschreiben müßte.

Homologe Reihe der Dinitrile.

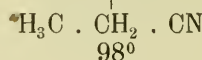
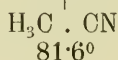


Ableitung der Dinitrile aus den Kohlenwasserstoffen.

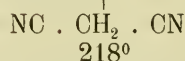
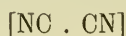


165·6

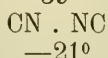
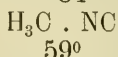
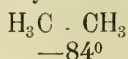
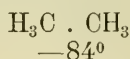
143



120



Diese Abschätzungen, wenn sie auch weniger zuverlässig sind, als die aus den Estern, führen doch nicht weit ab vom Resultat der letzteren. Das erklärt sich daraus, daß die Nitrilgruppe doch nicht so sehr different von der Methylgruppe ist. Etwas anderes ist es aber, wenn man stark differente Radikale vergleichen wollte, etwa die Methyl- und die Cyangruppe.



Hier findet sich die stärkste Discontinuität. Wenn man in den Daten dieser Zusammenstellung etwa ein Argument gegen

die Isonitrilform des Dicyans erblicken wollte, so wäre das ungereimt. Man denke sich in diese Zusammenstellung für —NC Cl eingesetzt, so kommt man zu einer ähnlichen Anordnung.

Wir kommen sonach dazu, den Siedepunkt des Körpers $[\text{NC} \cdot \text{CN}]$ auf $200\text{—}210^\circ$ zu schätzen, während Dicyan tatsächlich einen Siedepunkt von $\text{—}21^\circ$ hat.

b) Als Di-Isonitril.

Ich lasse noch eine Zusammenstellung der drei zusammengehörigen Verbindungen: Oxalester, Cyankohlensäureester, Dicyan folgen und setze daneben die betreffenden Chlorverbindungen:

$\text{H}_5 \text{C}_2 \text{O}_2 \text{C} \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5$	$\text{H}_5 \text{C}_2 \text{O}_2 \text{C} \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5$
186°	186°
$\text{C}=\text{N} \text{CO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5$	$\text{Cl} \text{CO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5$
115°	93°
$\text{C}=\text{N} \cdot \text{N}=\text{C}$	$\text{Cl} \cdot \text{Cl}$
$\text{—}21^\circ$	$\text{—}34^\circ$

2. Löslichkeit in Wasser.

Die Nitrile sind so gut wie unlöslich in Wasser. Die Isonitrile sind merklich löslicher; Blausäure ist vollkommen löslich.

Die Nitrilgruppe bedingt gewiß keine Löslichkeit in Wasser. Die Körper $[\text{HCN}]$ und $[\text{NC} \cdot \text{CN}]$ wären wahrscheinlich unlöslich in Wasser; aber Blausäure und Dicyan sind löslich.

3. Molekular-Volum.

Auch hier werde ich das Verfahren einschlagen, das ich betreffs des Siedepunktes befolgt habe, nämlich die Konstanten zu ermitteln trachten, die der Blausäure und dem Dicyan unter Zugrundelegung der Nitrilformel zukommen müßten. Ferner will ich auch prüfen, ob die Molek. Volumina der Säurecyanide mit der Nitril- oder mit der Isonitrilformel besser stimmen. Als Vergleichs-Körper wollen wir uns derselben Verbindungen bei dienen, wie bei den Siedepunkten, denn die Grundsätze, die bei den Siedepunkten gelten, gelten ja auch hier.

Kopp, einer der ersten Forscher, die den Zusammenhang zwischen Dichte und chemischer Konstitution systematisch bearbeitet haben, hat sich aus theoretischen Gründen dafür entschieden, als Vergleichs-Temperaturen die Siedetemperaturen in Anwendung zu bringen. Spätere Forscher aber neigen mehr dazu, eine gleiche Temperatur, etwa 0° zur Grundlage der Vergleichen zu machen. Horstmann¹⁾ sagt darüber, daß die Vergleichung bei gleichen Temperaturen, die ohnehin in weiterem Umfang durchgeführt werden kann, entschieden den Vorrang verdient. Die folgenden Zahlen beziehen sich zum größten Teil

¹⁾ Graham—Otto's Lehrbuch d. Chemie. Physik. u. theoret. Chemie, III. Abt. 3. Aufl. 1898. S. 452.

auf 0°; die Angabe der Temperatur ist dann weggelassen. Bei den wenigen Angaben, die sich auf andere Temperaturen beziehen, sind diese beige setzt.

A. Blausäure.

a) Als Nitril.

Ableitung der Nitrile aus den Säuren und ihren Aethylestern.

	HCO_2H	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$		
	37·0	18·9	55·9	17·0	72·9
		6·8		4·3	
	$\left[\begin{array}{c} \text{HCN} \\ \text{geschätzt} \\ \text{ca. 30—32} \end{array} \right]$	$\text{CH}_3 \cdot \text{CN}$		$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$	
		49·1	19·5	68·6	
Nitril Aethylester	Ameisens.	Essigs.	Propions.	Butters.	Velerians.
	78·2	95·1	111·9	128·8	145·4
		46·0	43·3		43·7
					44·0
		49·1	68·6	84·6	101·7
	$\left[\begin{array}{c} \text{gesch.} \\ \text{ca. 30—32} \end{array} \right]$				118·0

Darnach ist das Mol.-Volum des Körpers $[\text{HCN}]$ auf ca. 30—32 bei 0° zu schätzen. Nun ist aber das Mol.-Volum der Blausäure bei 18° 38·7.

b) Als Isonitril.

Als Vergleichskörper für die Isonitrile haben wir die Chloride angenommen.

HNC	CH_3NC	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NC}$
18° 38·7 — 15·6	4° 54·3 — 18·2	4° 72·3
	1·8	2·7
HCl	CH_3Cl	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$
	52·5	69·8

Auf die Differenzen zwischen der Cyangruppe und Chlor komme ich später zurück.

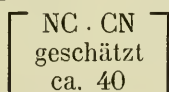
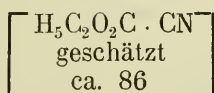
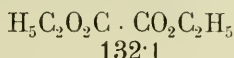
Um die Stellung, die der Blausäure gebührt, noch augenfälliger zu machen, stelle ich Nitrile und Isonitrile zusammen:

$\left[\begin{array}{c} \text{HCN} \\ \text{geschätzt} \\ 30—32 \end{array} \right]$	$\text{CH}_3 \cdot \text{CN}$	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$
	49·1 — 19·5	68·6
	5·2	3·7
HNC	CH_3NC	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NC}$
18° 38·7 — 15·6	4° 54·3 — 18·2	4° 72·3

B. Säurecyanide und Dicyan.

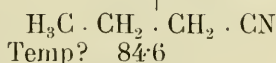
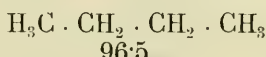
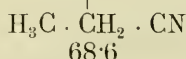
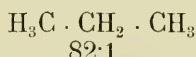
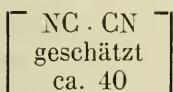
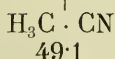
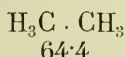
a) Als Nitrile.

Wir leiten die Nitrile von den Estern ab. Die Dichten der Ester der Brenztraubensäure und der Propionylameisensäure sind nicht bekannt. Ich muß mich daher auf das Mononitril und das Dinitril der Oxalsäure beschränken.

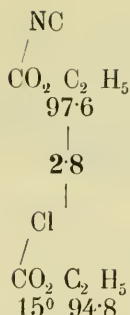


Für diese Extrapolationen haben wir keine anderen Daten zur Verfügung, als die Differenz in den Mol. Volumina zwischen Ester und Nitril der Fettsäuren. Naturgemäß muß daher diese Abschätzung recht ungenau werden. Wir nehmen die Differenz: Essigsäureaethylester—Acetonitril=46·0, multiplizieren sie mit 2 und erhalten 92. Diesen Betrag subtrahieren wir vom Mol. Vol. des oxalsäuren Aethyls 132·1 und erhalten so ca. 40 für das Mol. Vol. des Dinitrils [NC · CN].

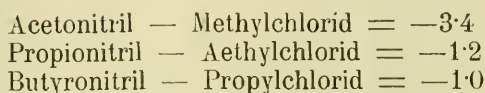
Nun versuchen wir es, das Mol. Vol. des Dinitrils aus dem Kohlenwasserstoff Aethan abzuleiten:



Die Zuverlässigkeit der Extrapolation wird hier natürlich dadurch beeinträchtigt, daß der Spielraum für die Schätzung groß ist. Aber immerhin glaube ich als Ergebnis beider Ableitungen mit grober Annäherung das Mol. Vol. des Körpers [NC · CN] auf ca. 40 schätzen zu können. Nun ist aber das Mol. Vol. des Dicyans bei 17° 59·0. Die Differenz zwischen beiden Werten scheint mir groß genug, um Beweiskraft zu besitzen.

b) *Als Isonitrile.*

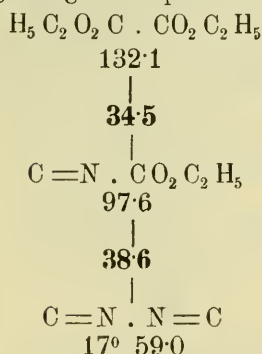
Man sieht, daß die Differenz sich sehr gut an die zwischen Alkyl-Isonitrilen und Alkylchloriden gewonnenen anschließt. Wir fanden dort: 1·8 bis 2·7. Berechnet man aber andererseits die Unterschiede zwischen Nitril und Chlorid, so erhält man:



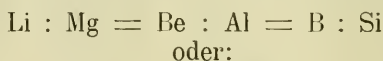
Die Chloride haben also ein größeres Volum als die Nitrile, die Differenzen bekommen einen negativen Wert.

Man sieht sonach, daß das Mol. Volum des Cyankohlensäureesters besser mit der Isonitrilformel stimmt.

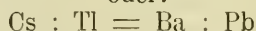
Nun gebe ich noch eine Zusammenstellung der zusammengehörigen Körper: Oxalester, Cyankohlensäureester, Dicyan:

**Schlußwort.**

Im periodischen System der Elemente gibt es parallele Beziehungen, welche zweckmäßig in der Form von Proportionen ausgedrückt werden. Wenn sich auch exakte zahlenmäßige Unterlagen für diese Beziehungen gegenwärtig nicht erbringen lassen, so kann es doch keinem Zweifel unterliegen, daß sie bestehen. Ich erinnere nur an die bekannten Verhältnisse:



oder:



Daß eine Aehnlichkeit zwischen Kohlenstoff und Schwefel besteht, ist zweifellos. Ich gedenke nicht, diesen Gegenstand erschöpfend zu behandeln; ich verweise nur auf die Analogie

die in den allotropen Modifikationen einerseits des Kohlenstoffs, andererseits des Schwefels (oder besser des Selens) besteht, auf die Analogie zwischen Kohlensäure und Oxalsäure einerseits, und schwefeliger Säure und unterschwefeliger Säure andererseits usw. Daher kann uns eine Aehnlichkeit zwischen Stickstoff und Chlor nicht überraschen. Die Aehnlichkeit in den Salzen der Stickstoffwasserstoffsäure einer- und der Chlorwasserstoffsäure andererseits ist schon aufgefallen; die Säureazide werden in der Organ. Chemie von Richter-Anschütz-Schröter in Analogie mit den Säurechloriden gebracht. So ist bei der weitgehenden Analogie zwischen Cyanwasserstoff und Chlorwasserstoff nichts näher liegend, als anzunehmen, daß die Säure-Valenz des ersteren eine N-Valenz sein müsse. In der Tat hat schon Nef die Wasserlöslichkeit die dem Mercuri-chlorid und -cyanid gemeinsam ist, zu Gunsten der Isonitrilformel verwertet. Demnach scheint es nicht unberechtigt, wenn man die Proportion aufstellt: $C : S = N : Cl$.

Wir kommen sonach zum Schluß, daß das Anion $CN^{\ominus}$ Aehnlichkeit hat mit dem Anion $Cl^{\ominus}$. Unwillkürlich erinnert man sich dabei, daß das Kation $H_4N^{\oplus}$ Aehnlichkeit hat mit dem Kation $K^{\oplus}$. Diese so rätselhaften Tatsachen können erst Aufklärung finden, wenn uns das Problem der Natur der Elemente erschlossen wird.

Sitzungsberichte des „Lotos“.

Monatsversammlung am 13. März 1912. Hörsaal des Botanischen Institutes.

Arch. Ant. Hoenig: Die Höhlen des mittelböhmischen Kalksteinplateaus. Mit Lichtbildern und Demonstrationen.

Monatsversammlung am 10. Mai 1912. Hörsaal des Botanischen Institutes.

Dr. Hans Rudolphi: Die Erforschung der Antarcetis. Mit Lichtbildern.

Monatsversammlung am 26. Oktober 1912. Hörsaal des physikalischen Institutes.

Prof. Dr. Ph. Frank: Gibt es absolute Bewegung?

Monatsversammlung am 17. November 1912. Hörsaal des physikalischen Institutes.

Dr. Hans Rudolphi: Geographische Streifzüge auf den Färöer. Mit Lichtbildern.

Monatsversammlung am 13. Jänner 1913. Hörsaal des Anatomischen Institutes.

Prof. Dr. O. Großer: Die Entwicklung der menschlichen Körperform. Mit Lichtbildern und Demonstrationen.

ZOBODAT - 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 29-37](#)