

Über das sogenannte Cyanoform.

Von Dr. C. Nachbaur.

Eine, dem Chloro-, Bromo- und Jodoform analoge Cyanverbindung C_2HCy_3 ist mit Sicherheit nicht bekannt. Doch vermuthete Bonnet¹⁾ eine solche in der Flüssigkeit, welche er durch Destillation von essigsauerm Kalk mit gleich viel Berlinerblau oder Cyanquecksilber erhielt, von der er angibt, dass sie weder Aceton noch Essigsäure, noch Blausäure enthalte, sondern blos aus Cyanoform und Wasser bestehe, welches letztere durch Chlorecalcium abgetrennt werden könne. Das Cyanoform beschreibt er als eine farblose, ziemlich flüchtige, nach Blausäure und Tabaksrauch riechende, neutrale, nicht entflammbare, in Äther, Weingeist und Wasser lösliche Flüssigkeit. Analysen liegen nicht vor.

Ein Körper dieser Art schien manches Interesse zu bieten und eines genaueren Studiums werth zu sein.

Ich habe durch Herrn Professor Hlasiwetz dazu veranlasst, die Reaction wiederholt, und, nachdem sich bald gezeigt hatte, dass Bonnet's Angaben mehrfach irrig sind, die nachstehenden Versuche unter seiner freundlichen Leitung ausgeführt.

Das Gemenge von Cyanquecksilber und entwässertem essigsauerm Kalk wurde in kleinen Partien (etwa zu 2 Loth — grössere Mengen auf einmal angewendet liefern eine kleinere Ausbeute und sind besonders ärmer an dem wichtigsten Product dieser Reaction) — über der Weingeistlampe bei mässiger Hitze destillirt. Man erhält eine gelbliche, bald braun werdende, empyreumatisch und stark nach Blausäure riechende Flüssigkeit, es wird viel Quecksilber reducirt, gegen das Ende hin erscheinen Krystalle im Retortenhals, die sich

¹⁾ Institut 1837, 196, 47. Journ. f. prakt. Chemie 10, 207. Gmelin, Handbuch 4, 509.

wie Acetamid verhalten und in der Retorte bleibt ein kohligter Rückstand. Die Ausbeute ist gering.

Dieses Rohproduct ist ein ziemlich complicirtes Gemisch; es enthält Acetonitril, Aceton und Blausäure; das aber, was Bonnet für Cyanoforn hielt, ist eine eigenthümliche neue Basis, deren Beschreibung vornehmlich diese Zeilen gelten sollen und die man in folgender Weise gewinnt:

Es wird zunächst im Wasserbade rectificirt.

Lange Zeit erhält sich hierbei der Siedpunkt der Flüssigkeit zwischen 77—80° C. und es geht etwa die Hälfte derselben vollkommen farblos über. Sie wird für sich aufgefangen. Weiterhin wird die Destillation langsam und man entfernt das Bad.

Von nun an prüft man von Zeit zu Zeit die fallenden Tropfen auf einem Uhrglase, indem man sie vorsichtig mit einem Tropfen gesättigter Oxalsäurelösung oder Schwefelsäurehydrat zusammenfließen lässt; wenn sie hierbei krystallinisch erstarren, so wechselt man die Vorlage neuerdings.

Das nun Übergehende enthält die flüchtige Basis, die für sich leider sehr unbeständig ist, aber doch einige Verbindungen gibt, die über ihre Natur ein Urtheil erlauben. Diese Partie hat folgende Eigenschaften:

Sie ist farblos, von einem eigenthümlichen unangenehmen an Propylamin erinnernden Geruch und von alkalischer Reaction. Mit der Zeit wird sie gelblich.

Beim längeren Erhitzen für sich oder beim Kochen mit Wasser zersetzt sie sich unter Abgabe von Blausäure. Sie mischt sich mit Wasser, Alkohol und Äther.

Mit Platinchlorid entsteht ein spärlicher krystallinischer Niederschlag. Salpetersaures Silberoxyd gibt eine Fällung von Cyansilber, Eisenchlorid einen braunen Niederschlag, der, wenn die Verhältnisse passend getroffen, sich bläut, wenn man die Flüssigkeit erhitzt. Eisenvitriol erzeugt einen gelbbraunen Niederschlag, der beim Kochen pulverig und licht grün wird. Wird derselbe mit Cyankalium behandelt, so bringt Eisenchlorid im Filtrat die Reaction des Blutlaugensalzes hervor.

Mit Quecksilberoxyd erwärmt bildet sich Cyanquecksilber, es entwickelt sich vom Quecksilberoxyd aus ein Gas, und neben einem ammoniakalischen nimmt man einen ätherartigen Geruch wahr.

Die Reindarstellung dieser Basis für den Zweck der Analyse wurde vergeblich versucht. Ihre Salze allein können als Anhaltspunkte für ihre Zusammensetzung angeführt werden.

Oxalsaures Salz.

Bringt man mit der Vorsicht, einen Überschuss zu vermeiden, concentrirte Oxalsäure-Lösung mit der Basis zusammen, so erstarrt sofort das Ganze zu einem Haufwerk blendend weisser nadelförmiger Krystälchen. Man drückt zwischen feiner Leinwand die Lauge ab, spült mit eiskaltem Wasser etwas nach, bringt sie sodann zwischen Papier und setzt sie in einer Presse einem solchen Druck aus, dass sie trocken und zerreiblich werden.

Man muss sich mit dieser Reinigungsart begnügen, denn sie können aus warmem Wasser nicht ohne Zersetzung umkrystallisirt werden. Kocht man gar ihre Lösung, so entweicht viel Blausäure und es hinterbleibt eine Lösung von oxalsaurem Ammoniak.

Das Salz von mehreren Bereitungen unter der Luftpumpe getrocknet, gab bei der Analyse:

Grm. Substanz			
I. 0·291	gaben	0·491 Grm. Kohlensäure und	0·2025 Grm. Wasser.
II. 0·2885	„	0·4923 „ „ „	0·194 „ „
III. 0·301	„	60 C. C. Stickstoff bei 17·5° C. n.	717·3 Millim. B.

Hieraus berechnet sich:

		berechnet	I.	II.	III.
C ₂₀	—	120 — 46·15	— 46·01	— 46·53	— „
H ₂₀	—	20 — 7·69	— 7·73	— 7·47	— „
N ₄	—	56 — 21·54	— „	— „	— 21·69
O ₈	—	64 — 24·62	— „	— „	— „
		260 — 100·00			

Es wurde auch der Cyangehalt des Salzes so wie der der Oxalsäure direct bestimmt. Zur Fällung des ersteren wurde die Lösung des Salzes, schwach mit Salpetersäure angesäuert längere Zeit mit Silbersolution digerirt. Die Oxalsäure-Bestimmung geschah mit einer ammoniakalischen Chlorecalcium-Lösung.

I. 0·286	Grm. Substanz	gaben	0·297	Grm. Cyansilber.
II. 0·5873	„	„	0·2244	„ kohlen. Kalk.
III. 0·3056	„	„	0·418	„ „ „

Diesen Bestimmungen nach wird die Formel des Salzes zu:

	berechnet		I.	II.	III.
$C_{12}H_{18}N_2$	— 118 —	45·39 —	„ —	„ —	„ —
C_4N_2	— 52 —	20·00 —	20·14 —	„ —	„ —
$C_4H_2O_8$	— 90 —	34·61 —	„ —	34·38 —	34·64 —
$C_{20}H_{20}N_4O_8$	— 260 —	100·00 —			

Schwefelsaures Salz.

Die Verbindung der Basis mit Schwefelsäure erfolgt unter denselben Bedingungen wie die mit Oxalsäure. Es entsteht sofort eine steife Krystallmasse, die man so behandelt wie die vorige. Zu bemerken ist nur, dass ein geringer Überschuss der Säure genügt, das Ganze wieder aufzulösen, wesshalb man mit dem Zubringen derselben sehr vorsichtig sein muss, denn aus solcher Lösung ist das Salz nicht mehr zu erhalten.

Es ist auch in Wasser löslicher als das oxalsaure Salz. Beim Kochen zersetzt es sich wie dieses.

Die Analysen ergaben:

Grm. Substanz			Grm. Kohlensäure und	
I. 0·2894	gaben	0·384		0·1953 Grm. Wasser.
II. 0·3173	„	0·422	„ „ „	0·2174 „ „
III. 0·2598	„	nach der Methode von Peligot		0·0535 „ Stickstoff.
IV. 0·2672	„	51	C. C. Stickstoff bei 25° C. u.	713 Millim. B.
V. 0·2885	„	37	„ „ „ „ 23 „ „	717 „
			(nach der Methode von Dumas)	
VI. 0·2498	„	0·228	Grm. schwefelsauren Baryt.	
VII. 0·3034	„	0·2798	„ „ „	

In 100 Theilen:

	berechnet		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
C_{16}	96	35·82	36·15	36·24	„	„	„	„	„
H_{20}	20	7·46	7·50	7·60	„	„	„	„	„
N_4	36	20·89	„	„	20·61	20·79	20·9	„	„
O_2	16	5·98	„	„	„	„	„	„	„
S_2O_6	80	29·85	„	„	„	„	„	31·37	31·62
	268	100·00							

(Der Überschuss der Schwefelsäure rührt wohl davon her, dass das Salz nicht unkrystallisirt werden konnte.)

Es ergab ferner die Bestimmung des Cyans:

0·4005 Grm. Substanz gaben 0·3913 Cyansilber.

	berechnet		gefunden	
$C_{12}H_{18}N_2$	— 118 —	— „ —	— „ —	— „ —
C_4N_2	— 52 —	— 19·40 —	— 18·97 —	— „ —
$S_2H_2O_8$	— 98 —	— „ —	— „ —	— „ —
$C_{16}H_{20}N_4O_8S_2$	— 268 —			

Mit Salzsäure und Salpetersäure wurden keine Salze erhalten, die für die Analyse brauchbar gewesen wären.

Die mit diesen Säuren neutralisirte Basis liefert beim langsamen Verdunsten eine dickliche zerfliessliche Masse. Auch Bernsteinsäure verhielt sich nicht wie die homologe Oxalsäure.

Verbindung mit Jodquecksilber.

Die Basis löst Quecksilberjodid bei gelindem Erwärmen in beträchtlicher Menge. Hierbei bildet sich, namentlich wenn man sie unverdünnt verwendet, mehr als eine Verbindung. Das hauptsächlichste Product dieser Reaction erhält man rein, wenn man eine mässig concentrirte wässrige Lösung der Basis mit Jodquecksilber in der Wärme sättigt, die klare Flüssigkeit abgiesst und erkalten lässt. Es bilden sich sehr bald Krystalle der Verbindung, die endlich die ganze Flüssigkeit erstarren machen. Es sind silberglänzende Blätter von grösster Schönheit, nur leider auch nicht sehr beständig. An der Luft liegend werden sie bald roth, Wärme vertragen sie gar nicht und selbst unter der Luftpumpe nehmen sie wenigstens eine gelbe Farbe an. In kaltem Wasser lösen sie sich sehr wenig. Die Analyse führte zu dem empirischen Ausdruck $C_{16}H_{18}N_4Hg_3J_4$.

- I. 0·9911 Grm. Substanz gaben 0·2347 Grm. Kohlens. u. 0·095 Grm. Wasser.
- II. 0·6661 „ „ „ 0·4127 „ Quecksilbersulphid.
- III. 0·697 „ „ „ 0·404 „ „
- IV. 0·6331 „ „ „ mit Soda geglüht 0·3982 Grm. Jodsilber 1).

In 100 Theilen:

	berechnet		I.	II.	III.	IV.
C_{16}	— 96 —	— 6·49 —	— 6·45 —	— „ —	— „ —	— „ —
H_{18}	— 18 —	— 1·22 —	— 1·07 —	— „ —	— „ —	— „ —
N_4	— 56 —	— 3·78 —	— „ —	— „ —	— „ —	— „ —
Hg_3	— 800 —	— 54·13 —	— „ —	— 53·41 —	— 53·65 —	— „ —
J_4	— 508 —	— 34·37 —	— „ —	— „ —	— „ —	— 33·98 —
	1478					

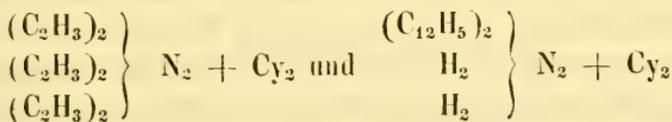
1) Mit Benützung der Methode von Neubauer und Kerner. Annal. 101, 344.

Höchst wahrscheinlich ist in dieser Verbindung ein Theil des Quecksilbers an Cyan gebunden anzunehmen.

Die beschriebenen Eigenschaften und Verbindungen der Base werden hinreichen, sie vorkommenden Falls wieder zu erkennen, oder sich ihrer zu erinnern, wenn die Synthese zu einem Körper von der Formel $C_{16}H_{18}N_4$ geführt haben wird.

Bis dahin lässt sich über ihre Constitution nur vermuthungsweise etwas aussprechen. Dass sie C_4 und N_2 als Cyan enthält, scheint ausser Zweifel. Nach Abzug dessen bleibt $C_{12}H_{18}N_2$, das ist der Ausdruck für 2 Äquiv. Trimethylammin.

Vielleicht gehört der Körper in die Classe der mit Cyan gepaarten Ammoniakderivate, davon ein Repräsentant Hofmann's Cyananilin ist. Z. B.



Ganz vollständig würde die Übereinstimmung in der Constitution sein, wenn man $C_{16}H_{18}N_4$ als $(C_6H_7)_2$ $\left. \begin{array}{l} H_2 \\ H_2 \end{array} \right\} N_2 + Cy_2$ schreiben und den

Körper der Propylreihe zuzählen dürfte.

Man weiss, dass die Salze des Cyananilins die Zersetzbarkeit der beschriebenen theilen und grösstentheils nicht umzukrystallisiren sind.

Leitet man in Trimethylammin Cyangas, so wird es schnell absorbirt, erwärmt sich und färbt sich dunkelbraun.

Nach kurzer Zeit scheidet sich eine grosse Menge eines braunen, paracyanähnlichen Niederschlags ab. Die Reaction konnte nur mit kleinen Mengen angestellt werden, und es wurde versucht, das ziemlich charakteristische Quecksilbersalz zu erhalten. Mit Wasser verdünnt, von dem braunen Körper abfiltrirt, löste die Flüssigkeit in der Wärme Jodquecksilber auf und gab eine Verbindung, welche dem freien Auge der beschriebenen sehr ähnlich schien, unter dem Mikroskop betrachtet jedoch zerschlitzte Formen zeigte, die sich von denen der anderen wesentlich unterschieden.

Es ist oben gesagt, dass die flüchtigere Partie des Destillationsproductes von essigsauerm Kalk und Cyanquecksilber Aceton und

Acetonitril enthält. Für die Gegenwart des Letzteren lassen sich nur Reactionen anführen; es rein abzutrennen ist nicht gelungen.

Das flüchtige Gemisch, ursprünglich farblos, bräunt sich nach kurzem Stehen und lässt einen braunen Absatz fallen. Es reagirt alkalisch. Mischt man es mit einer concentrirten Lösung von Oxalsäure und rectificirt, so erhält man ein nach Aceton und Blausäure riechendes säuerliches Destillat. Das Acetonitril scheint dabei ganz zersetzt zu werden.

Stellt man das Destillat über kohlenensaures Kali und rectificirt wieder, so geht eine Flüssigkeit über von allen Eigenschaften des Acetons, die auch mit zweifach schwefligsaurem Alkali die bekannte Doppelverbindung gibt.

Eine andere Partie des ursprünglichen Gemisches wurde mit verdünnter Kalilösung gewaschen, um die Blausäure zu binden, und zeigte dann abgezogen und getrocknet sehr entschieden den eigenthümlichen Geruch des Acetonitrils, neben welchem der des Acetons sehr zurücktritt. Sie brannte mit der, von Hofmann zuerst beobachteten charakteristischen Cyanflamme.

Die Siedpunkte des Acetons und Acetonitrils liegen einander zu nahe, als dass eine Trennung durch fractionirte Destillation möglich gewesen wäre. Als man in der Weise mit Schwefelsäure behandelte, wie Hofmann und Bukton verfahren, um das Acetonitril in Disulfometholsäure zu verwandeln, traten zwar die, dieser Reaction entsprechenden Erscheinungen ein, allein das erhaltene Barytsalz schien seinem Gehalt an Basis zufolge nur methylschwefelsaurer Baryt zu sein.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse](#)

Jahr/Year: 1859

Band/Volume: [35](#)

Autor(en)/Author(s): Nachbaur Karl

Artikel/Article: [Über das sogenannte Cyanoform. 148-154](#)