

60. Hans Jahn: Bemerkung zu der Abhandlung des Hrn. E. Noack: Ueber eine neue Darstellung von Kohlenoxyd.

(Eingegangen am 8. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In dem jüngst erschienenen ersten Heft des XVI. Jahrganges dieser Berichte veröffentlicht Hr. E. Noack einige Beobachtungen über die Möglichkeit, Kohlensäure durch erwärmten Zinkstaub nahezu quantitativ zu Kohlenoxyd zu reduciren. Ich möchte mir die Bemerkung erlauben, dass Hr. Prof. E. Ludwig diese Reduktion schon vor mehreren Jahren beobachtet hat, und dass ich selber gelegentlich meiner Untersuchung über die Zersetzung der Alkohole durch Zinkstaub¹⁾ auf die Möglichkeit hingewiesen habe, die Kohlensäure durch Leiten über erwärmten Zinkstaub vollständig in Kohlenoxyd zu verwandeln.

Wien, Februar 1883.

61. L. Claisen und F. Matthews: Ueber die Verbindungen der Blausäure mit Chlor- und Bromwasserstoff.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 9. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor längerer Zeit machten Pinner und Klein²⁾ die interessante Beobachtung, dass beim Einleiten von Salzsäure in eine alkoholische Blausäurelösung neben anderen Produkten (Chloräthyl, Salmiak und Aethylformiat) der Aether und das Amid der Diäthylglyoxylsäure gebildet werden. Wir dachten uns die Reaktion so verlaufend, dass zunächst Ameisenäther entstände, dass dieser sich ähnlich wie die

Aldehyde mit Blausäure zu einem additionellen Nitril $\text{HC} \begin{array}{l} \nearrow \text{CN} \\ \text{---} \text{OH} \\ \searrow \text{O C}_2\text{H}_5 \end{array}$

verbinde, und das letzteres durch die weitere Einwirkung des Alkohols und der Salzsäure in die eben genannten Glyoxylsäurederivate umgewandelt werde. Einige diesbezügliche Versuche ergaben nun zwar insofern ein negatives Resultat, als es uns nicht gelang, aus Blausäure und Ameisenäther ein solches Additionsprodukt darzustellen; hingegen fanden wir, dass Salzsäure von dem erwähnten Gemenge sehr begierig absorbirt wird und dass sich nach einiger Zeit eine krystallinische

¹⁾ Sitzungsberichte d. kais. Akad. d. Wissenschaften, Bd. 91, Aprilheft 1880, S. 760. — Diese Berichte XIII, 985.

²⁾ Diese Berichte XI, 1475.

Doppelverbindung von Blausäure und Salzsäure abscheidet, welche die Zusammensetzung $2\text{CNH} + 3\text{HCl}$ besitzt und also verschieden ist von dem Gautier'schen Blausäurechlorhydrat¹⁾ $\text{CNH} + \text{HCl}$. Der Ameisenäther beteiligt sich also direkt gar nicht an der Reaktion und kann ebensowohl durch andere Aether (Essigäther, Benzoäther) ersetzt werden; auffallend ist immerhin, dass bei Gegenwart dieser Aether die Vereinigung so leicht und bei so niedriger Temperatur (-15°) stattfindet, während reine Blausäure erst beim Erhitzen mit Salzsäure unter Druck die Gautier'sche Verbindung liefert.

Cyanwasserstoffsäurechlorhydrat $2\text{CNH} + 3\text{HCl}$. Zur Darstellung dieses Körpers verfährt man zweckmässig in folgender Weise: absolute (mehrmals über Chlorcalcium destillierte) Blausäure wird mit dem drei- bis vierfachen Volumen alkoholfreien (über P_2O_5 destillirten) Essigäthers zusammengebracht und in diese auf -10 bis -15° abgekühlte und durch Chlorcalciumröhren vor dem Zutritt von Feuchtigkeit geschützte Mischung trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Die Salzsäure wird sehr begierig und in solcher Menge absorbiert, dass während mehrstündigen Einleitens keine Spur derselben aus dem Apparate austritt; nach einiger Zeit beginnt sich die Doppelverbindung als dicke weisse krystallinische Kruste an den Wänden des Gefässes abzuscheiden. Nach beendeter Sättigung lässt man den Kolben dicht verschlossen einige Stunden in der Kältemischung stehen, giesst dann die überstehende Flüssigkeit ab und wäscht die Krystallmasse noch einige Male mit Essigäther und schliesslich mit ganz trockenem gewöhnlichen Aether. Durch Uebersaugen eines trockenen Luftstromes wurden die letzten Reste anhaftenden Aethers entfernt und das rasch zerriebene Produkt direkt analysirt;

	Berechnet	Gefunden	
C_2	14.68	14.46	15.02 pCt.
H_3	3.06	3.42	3.22 »
N_2	17.12	16.86	16.68 »
Cl_3	65.14	65.14	65.19 » ²⁾
	<u>100.00.</u>		

Der Körper bildet eine weisse, prismatisch-krystallinische Masse, unlöslich in Aether, Essigäther und Chloroform, unter Zersetzung löslich in Wasser. Die Verbindung ist sehr hygroskopisch, an feuchter

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 136, 36; 145, 118.

²⁾ Die Chlorbestimmungen wurden nach der Carius'schen Methode ausgeführt; bei direkter Zersetzung mit Wasser, Zufügen von Salpetersäure und Ausfällen mit Silbernitrat wurde, in Folge beigemengten Cyansilbers, der Halogengehalt immer etwas zu hoch gefunden.

Luft zersetzt sie sich rasch und haucht Dämpfe von Blausäure und Salzsäure aus; in zugeschmolzenen Röhren kann sie ohne Veränderung aufbewahrt werden. Sie schmilzt um 180° zu einer braunschwarzen, bei höherer Temperatur sich zersetzenden Flüssigkeit.

Die Zusammensetzung des Körpers und die Beobachtungen von Pinner und Klein über die Bildung von Glyoxylsäureabkömmlingen aus Blausäure schienen uns anfangs dafür zu sprechen, dass hier ein Salzsäureadditionsprodukt des Dicyanwasserstoffs (Imidoglyoxylsäure-

nitrils) $\text{HC} \begin{matrix} \nearrow \text{NH} \\ \searrow \text{CN} \end{matrix}$ vorliege. Indessen haben wir uns überzeugt, dass

weder durch Einwirkung von Wasser noch auch von Alkohol Glyoxylsäurederivate daraus gebildet werden. In Wasser löst sich der Körper unter heftiger Reaktion und lebhafter Erwärmung zu einer klaren Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einem Krystallbrei von Salmiak erstarrt; in der abgesaugten Lösung ist neben etwas Blausäure nur Ameisensäure enthalten. Weniger lebhaft wirkt Alkohol ein; neben Chloräthyl, Salmiak und Ameisenäther bilden sich reichliche Mengen des schon von Gautier beschriebenen salzsauren Formamidins

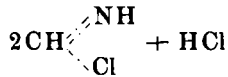
(Amidomethenylimids) $\text{HC} \begin{matrix} \nearrow \text{NH} \\ \searrow \text{NH}_2 \end{matrix} \cdot \text{HCl}$, welches, wie Pinner

und Klein ausdrücklich angeben, nicht entsteht, wenn Salzsäure und Alkohol gleichzeitig auf Blausäure einwirken. Zur Darstellung desselben übergiesst man die obige Verbindung unter Abkühlung mit Alkohol, lässt die Mischung einige Zeit in der Kälte stehen und erwärmt sie schliesslich noch einige Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten saugt man die alkoholische Mutterlauge von dem Salmiak ab, verdunstet sie und reinigt den hinterbleibenden Rückstand durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus kaltem Alkohol. So erhielten wir das Salz in schönen, mehrere Centimeter langen, salpeterähnlich gestreiften Prismen, deren Schmelzpunkt wir in Uebereinstimmung mit Gautier zu 81° fanden; eine Chlorbestimmung ergab 43.12 pCt. Chlor, während sich für die Formel $\text{CN}_2\text{H}_4 \cdot \text{HCl}$ 43.09 pCt. Chlor berechnen. Das Platindoppelsalz krystallisirte, wie auch Gautier angiebt, aus der alkoholischen Lösung in hübschen orangefarbenen Tetraëdern und Oktaëdern, deren Platingehalt der Formel $(\text{CN}_2\text{H}_4 \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$ entsprach:

	Berechnet	Gefunden
Pt	39.40	39.29 pCt.

Im Wesentlichen verhält sich also unsere Doppelverbindung wie das Gautier'sche Monochlorhydrat $\text{CNH} + \text{HCl}$; wie dieses liefert sie bei der Behandlung mit Wasser und mit Alkohol nur Abköm-

linge der Ameisensäure und keine Glyoxylsäurederivate; ihre Constitution dürfte also wohl durch die Formel



auszudrücken sein.

Cyanwasserstoffsäurebromhydrat $2\text{CNH} + 3\text{HBr}$. Diese schon von Gal¹⁾ beschriebene Verbindung kann gleichfalls leicht durch Einleiten von trockenem Bromwasserstoff in ein abgekühltes Gemenge von Essigäther und Blausäure erhalten werden. Nach einiger Zeit scheidet sich eine weisse Krystallmasse ab, welche, wie die folgenden Analysen zeigen, die Formel $\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_5\text{Br}_3$ besitzt und gegen Wasser und Alkohol ein analoges Verhalten zeigt wie die vorige Verbindung.

	Berechnet für $\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_5\text{Br}_3$		Gefunden	
Br	80.81	79.91	79.90	79.78 pCt.

Blausäure und rauchende Salzsäure. Wasserfreie Blausäure wurde unter starker Abkühlung (-15^0) mit soviel rauchender (bei 0^0 gesättigter) Salzsäure zusammengebracht, dass auf ein Molekül Blausäure genau ein Molekül Wasser vorhanden war. Das Gemenge wurde erst einige Stunden in der Kältemischung, darauf einen Tag in Eiswasser und schliesslich noch einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehengelassen; alsdann wurde die dickliche Flüssigkeit von dem reichlich auskrystallisirten Salmiak abgesaugt und solange (etwa eine Woche) im Vacuumexsiccator über Natronkalk aufbewahrt, bis keine Volumverminderung mehr zu bemerken war. Durch rasches Destilliren erhielten wir daraus eine nicht unbeträchtliche Menge eines zwischen $190-210^0$ siedenden farblosen Oels, welches sich durch seine Eigenschaften und eine Stickstoffbestimmung als Formamid zu erkennen gab.

Auch die Blausäure kann also, entgegen den bisherigen Angaben²⁾, durch vorsichtige Behandlung mit Salzsäure in das entsprechende Amid übergeführt werden.

¹⁾ Ann. d. chim. [4] 17, 141.

²⁾ Berthold, Ann. Chem. Pharm. 123, 63.