

Über die Bildung von Cyanid beim Erhitzen stickstoffhaltiger organischer Körper mit Zinkstaub

von

Heinrich Aufschläger.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. technischen Hochschule in Graz.

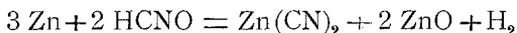
(Vorgelegt in der Sitzung am 10. März 1892.)

Wenn man bedenkt, mit welcher Leichtigkeit manche Metallcyanide, welche bei höherer Temperatur beständig sind, bei Einwirkung sauerstoffabgebender Mittel in die betreffenden Cyanate übergehen, so muss man sich füglich wundern, dass der umgekehrte Process, die Reduction der Cyansäure, so wenig untersucht worden ist.

Zumal über die Verwendbarkeit eines in der organischen Chemie besonders gebräuchlichen Reductionsmittels, des Zinkstaubes, habe ich in der mir zur Verfügung stehenden Literatur keinerlei Angaben finden können.

Mit Rücksicht auf die grosse Feuerbeständigkeit des Cyanzinkes, auf welche schon vor mehr als 40 Jahren Rammelsberg¹ aufmerksam gemacht hat, schien die Anwendung des Zinkes für den genannten Zweck besonders geeignet.

Vorweg sei bemerkt, dass die Reduction der Cyansäure mittelst Zinkstaub im Sinne der Gleichung:



mit grosser Leichtigkeit gelingt, wenn man Cyanursäure oder eine andere cyansäurebildende Verbindung, wie Harnstoff etc., mit einem Überschusse von Zinkstaub bis zum beginnenden Glühen erhitzt.

¹ Annalen der Chemie, **64**, 300.

Auch Körper wie Propionitril und Oxamid bilden leicht Cyanzink, was ja sehr erklärlich ist.

Keinesfalls darf aber die Entstehung desselben als allgemeine Reaction auf stickstoffhaltige organische Körper analog der Cyanidbildung beim Erhitzen mit Kalium aufgefasst werden, wie weiter unten gezeigt wird.

Neben Cyanzink erhält man auch etwas Zinkcyanamid, was nicht auffallend erscheint, wenn man einerseits bedenkt, in welchen Zusammenhang durch Drechsel's schöne Arbeiten über das Cyanamid dieses mit der Cyansäure gebracht worden ist, und andererseits berücksichtigt, wie leicht Cyansäure und Cyanamid aus anderen Kohlensäureamiden entstehen.¹

Die qualitativen Versuche wurden derart ausgeführt, dass man feste Körper mit Zinkstaub direct gemischt bis zum beginnenden Glühen in einem Rohre erhitzte, Flüssigkeiten aber in Dampfform über das ganz schwach roth glühende Metallpulver leitete. Nach dem Erkalten wurde der Zinkstaub mit Natronlauge ausgezogen und mittelst Eisenvitriol u. s. w. auf Cyan untersucht.

Bisher wurden folgende Körper mit positivem Erfolge geprüft:

Guanidin (-carbonat),
 Biguanid (-sulfat),
 Methylbiguanid (-sulfat, saures),
 Kreatin,
 Kaliumcyanat,
 Cyanursäure,

die Rhodanide von Ammonium, Kalium, Magnesium, Calcium, Barium, Zink und Silber,

Sulfocycanaethyl,
 Harnstoff,
 Methylharnstoff,
 symm. Dimethylharnstoff (-nitrat),
 Aethylharnstoff,
 Acethylharnstoff,
 Thiosinaminidijodür,

¹ Emich, Monatshefte für Chemie, **10**, 321.

Harnsäure,
 Oxamid,
 Dicyandiamid,
 Melamin,
 Propionitril,
 Phenylbiguanid (-chlorhydrat),
 Phenylguanylthioharnstoff,
 Phenylharnstoff,
 Benzamid,
 Benzonitril,
 Theobromin,
 Caffein,
 Albumin,
 Blutfibrin,
 Kleber,
 Casein,
 Horngewebe,
 Hausenblase,
 Pepton.

Dagegen gaben kein oder nur eine Spur von Cyanzir k:

Acetamid,
 Asparagin,
 Nitrobenzol,
 Dinitrobenzol,
 Nitrotoluol, flüssiges,
 » festes,
 Dinitrotoluol,
 Nitronaphtalin,
 Anilinsulfat,
 Metanitrilanilin,
 Paranitrilanilin,
 symm. Ditolylharnstoff,
 α -Naphtylamin,
 Orthonitrozimmtsäure,
 Nitrosalicylsäure,
 Indigo,
 Cinchonin,

Chinolin,
Phenylhydrazin (-chlorhydrat),
Azobenzol.

Um eine Vorstellung über die Ausbeute an Cyanid, resp. an Cyanwasserstoffsäure zu erhalten, wurden folgende quantitative Versuche angestellt:

I. Harnstoff.

3 g Harnstoff wurden mit der zehnfachen Menge von Zinkstaub in einer schwer schmelzbaren Glasröhre allmähig im Verbrennungsofen bis zum eben beginnenden Glühen erhitzt, die gebildeten Gase in verdünnter Natronlauge, bei späteren Versuchen in ammoniakalischer Silberlösung aufgefangen und die Blausäure als Cyansilber, respective Silber bestimmt. In einem Theile des Glührückstandes, der 64.9 g wog, wurde der Cyanzinkgehalt folgendermassen ermittelt: Man löste 4 g davon in sehr verdünnter Salpetersäure unter guter Abkühlung und grosser Vorsicht, so dass kein Cyanwasserstoff entweichen konnte, filtrirte, fällte die saure Lösung mit Silbernitrat und erhielt nach dem Glühen des Niederschlages 0.1742 g Silber. Das Filtrat vom Cyansilberniederschlage schied nach dem Übersättigen mit Ammoniak eine ganz kleine Menge von gelbem Cyanamidsilber aus. Ebenso wurde mit der der Röhre noch anhaftenden Masse verfahren

Man erhielt im Ganzen:

| | |
|--|-------------|
| a) aus der Vorlage | 0.3537 g Ag |
| b) aus 64.9 g Rohrinhalt | 2.8264 » » |
| c) aus der der Röhre anhaftenden Masse | 0.0752 » » |

Zusammen 3.2552 g Ag

In einem zweiten Falle, wobei auch 3 g Harnstoff angewandt wurden, erhielt man:

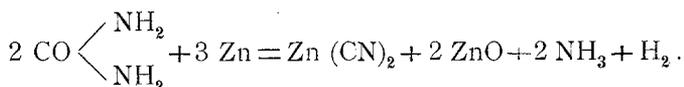
| | |
|-------------------------------------|-------------|
| a) aus der Vorlage | 0.4732 g Ag |
| b) aus dem Glührückstande | 3.0382 » » |
| c) aus der anhaftenden Masse | 0.0612 » » |

Zusammen 3.5726 g Ag

Schliesslich in einem dritten Versuche:

| | |
|--|----------------------|
| a) aus der Vorlage | 0·5517 g Ag |
| b) aus dem Glührückstand | 4·0371 » » |
| c) aus der anhaftenden Masse | 0·1012 » » |
| | Zusammen 4·6900 g Ag |

Die Einwirkung lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



Nach derselben müssten 45·0% HCN resp. 43·3% CN vom Gewichte des Harnstoffes entstehen; man erhielt:

| | | | | | |
|---------------|-------|--------|-------|-------|------------|
| im 1. Versuch | 27·2% | HCN | resp. | 26·2% | CN |
| » 2. | » | 29·8 » | » | » | 28·7 » » |
| » 3. | » | 39·2 » | » | » | 37·7 » » , |

daher in allen Fällen weit über 50% der theoretischen Ausbeute.

Die Bildung von Ammoniak wurde qualitativ nachgewiesen und bei einem speciellen Versuche 13·5% davon gefunden; theoretisch müssten 28·3% entstehen.

II. Phenylharnstoff.

Es wurde mit 4 g Phenylharnstoff wie bei Harnstoff angegeben verfahren, als Vorlage dienten zwei kleine Kölbchen; das erste stand in Wasser von 30°C und war leer, das zweite hatte man mit ammoniakalischer Silberlösung beschickt. Von einer Bestimmung der übergegangenen Blausäure musste im ersten Versuche leider, da sich im zweiten Kölbchen ein tiefbrauner schmieriger Niederschlag abschied, Abstand genommen werden.

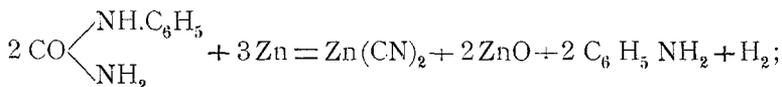
Die aus dem Rohr gebrachte Masse wog 47·15 g; man erhielt aus 4 g derselben 0·1102 g Ag; daher sind im Ganzen (einschliesslich der 0·0117 g Ag, welche der dem Rohr anhaftenden Masse entsprachen) 1·31068 g Ag gefunden worden.

In einem zweiten Falle fand man bei Anwendung von 4 g Phenylharnstoff folgende Zahlen:

- a) auf 44.4 g der Masse... 1.1677 g Ag
 b) aus der Vorlage... 0.0677 » »
 c) aus dem Rohrückstand 0.0107 » »

Im Ganzen 1.2461 g Ag.

Die Reaction erfolgt jedenfalls nach der Gleichung:



dieselbe verlangt: 19.9% HCN resp. 19.2% CN. Man erhielt:

- im ersten Falle 8.2% HCN resp. 7.9% CN,
 » zweiten » 7.8% HCN » 7.5% CN,

also an 40% der theoretischen Ausbeute.

Das Anilin wurde bei einem speciellen Versuch durch qualitative Reactionen und durch Bestimmung des Siedepunktes als solches indentificirt.

III. Cyanursäure.

Es wurden zwei quantitative Versuche mit je 3 g der Substanz genau wie bei Harnstoff angestellt; dabei wurden erhalten:

A. beim ersten Versuch:

- a) aus dem Glührückstand... 4.0443 g Ag
 b) aus der Vorlage ... 0.0847 » »
 c) aus dem Rohrückstand... 0.0072 » »

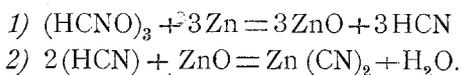
Zusammen 4.1362 g Ag

B. beim zweiten Versuche:

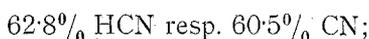
- a) aus dem Glührückstand 2.849 g Ag
 b) aus der Vorlage ... 0.137 » »
 c) aus dem Rohrückstand. 0.014 » »

Zusammen 3.000 g Ag

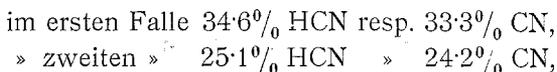
Die Reaction lässt sich möglicherweise so erklären, dass man annimmt, es entstände zuerst Blausäure und, durch Einwirkung derselben auf Zinkoxyd, Cyanzink; damit stimmt auch die Thatsache, dass sich ³Cyanwasserstoff in der Vorlage fand. Darnach würden die folgenden zwei Phasen zu unterscheiden sein:



Dabei müssten theoretisch entstehen:



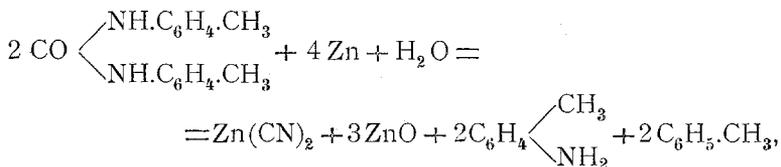
man erhielt:



daher durchschnittlich bei 50% der theoretischen Ausbeute.

In sämtlichen Fällen war somit die Ausbeute eine so gute, wie sie bei derlei pyrogenen Reactionen nur immer erwartet werden kann.

Dass der symmetrische Ditolylharnstoff kein Zinkcyanid bildet, während solches aus dem gewöhnlichen und dem symmetrischen Dimethylharnstoff entsteht, zeigt, dass der Stickstoff in den aromatisch-substituirten Amidgruppen zur Cyanbildung weniger geeignet ist wie der in den einfachen oder in den fettsubstituirten; sollte Cyanzink entstehen, so müsste neben dem auftretenden Amine ein Kohlenwasserstoff gebildet werden, z. B.:



was nicht der Fall ist.

Das geschilderte Verhalten des Zinkstaubes zu stickstoffhaltigen Körpern aus beinahe allen wichtigen Gruppen von organischen Verbindungen lässt sich somit als eine specielle Reaction auf alle Amide der Kohlensäure, auf Harnsäure und ihre Abkömmlinge, sowie auf Eiweisssubstanzen und ähnlich zusammengesetzte Verbindungen definiren.

Es dürfte auch Aufklärung über eine von Edmund Jensch¹ veröffentlichte Beobachtung verschaffen. Derselbe findet nämlich, dass der Zinkstaub der Allongen Spuren von Zinkcyanid enthält, über dessen Herkunft er sich keine Rechenschaft geben kann; dieser Cyangehalt ist wahrscheinlich auf die Gegenwart zufällig in die Allongen gelangter, stickstoffhaltiger organischer Körper zurückzuführen.

¹ B. B. 1891 Nr. 15 Ref. Z. f. ang. Ch. 1891, 201—202.
