

Die Alkylierung der Hexazyanokobaltisäure

Von

Franz Hölzl, Thusnelda Meier-Mohar und Friedrich Viditz

Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz

(Mit 2 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1929)

Einleitung.

Die mittel- oder unmittelbare Veresterung komplexer Säuren dient insofern der Konstitutionsbeschreibung dieser Körperklasse, als die Isolierung von esterartigen Alkylierungsprodukten für die zugehörige Säure einen Nachweis ihrer Existenzmöglichkeit in der Pseudoform bedeutet.

Werden Zyanometallsäuren alkyliert, so geben die Resultate außerdem noch über die Art der koordinierten Zyanogruppen Aufschluß, indem sie diese als Reste der stabilen oder instabilen Blausäure erkennen lassen.

Bereits H. L. Buff¹ versuchte am Beispiel der Ferrozyanwasserstoffsäure mit Hilfe der klassischen Methode durch Einwirkung von Salzsäuregas auf die alkoholischen Säurelösungen Ester einer Zyanometallsäure herzustellen. Allein die von ihm erhaltenen, vorerst als Ester und später als Iminoäther² beschriebenen Produkte wurden von A. Baeyer und V. Villiger³ als Oxoniumsalze erkannt. Ihr Salzcharakter wurde unlängst noch weiter bewiesen⁴.

Ebenso wurden mittels der gleichen Methode Alkoxoniumsalze der Hexazyanokobaltisäure⁵ an Stelle von Estern erhalten. Mithin scheint es nicht möglich zu sein, auf diesem direkten Wege zu Estern der Zyanometallsäuren zu gelangen.

Hingegen wurden durch erzwungene Veresterung zahlreiche Alkylderivate dieser Säuren mit Estercharakter gewonnen. So wurden durch Einwirkung von Jodalkyl auf das Silbersalz der Ferrozyanwasserstoffsäure von dieser verschiedene alkylierte Abkömmlinge^{6 7 8} erhalten.

¹ H. L. Buff, *Ann. Chem. Pharm.* 91, S. 253.

² Freund, *Ber. D. ch. G.* 21, S. 931.

³ A. v. Baeyer und V. Villiger, *Ber. D. ch. G.* 35, S. 1102.

⁴ F. Hölzl, *Monatsh. Chem.* 54, 1928, S. 157, bzw. *Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb)* 137, 1928, S. 1109.

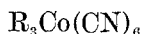
⁵ F. Hölzl, Th. Meier-Mohar u. F. Viditz erscheint *dzt. Monatsh. Chem.* 51, 1929, bzw. *Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb)* 137, 1929.

⁶ Freund, *Ber. D. ch. G.* 21, S. 931.

⁷ E. G. I. Hartley, *Journ. Chem. Soc. London.*

⁸ F. Hölzl, *Monatsh. Chem.* 48, 1927, S. 71, bzw. *Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb)* 136, 1927, S. 71.

In der gleichen Art wurde von E. G. I. Hartley⁹, jedoch unter Anwendung von Druck im geschlossenen Gefäß, die Kobaltizyanwasserstoffsäure in ihren Vollester



und ähnlich von Bolser und Richardson¹⁰ in ihren sauren Ester



Ebenso wurden die Zyanometallsäuren mit den Zentralatomen Chrom¹¹, Molybdän¹², Wolfram¹³ und Kadmium¹⁴ über ihre Silbersalze alkyliert.

Außerdem wurde durch Einwirkung von Dimethylsulfat auf die Kaliumsalze der Ferro-^{15 16} und Molybdänzyanwasserstoffsäure¹⁷ sowie der Tetrazyanokadmiumsäure¹⁸ deren Alkylierung erzwungen.

Auf Grund dieser Angaben scheint es, daß in dieser Säureklasse Alkylierungen unter milden Umständen nicht zum Ziele führen. Hiedurch würde die Isolierung von Zyanometallsäureestern als Konstitutionsbeweis viel an Wert verlieren, denn alle gewonnenen Alkylierungsprodukte stammen nicht unmittelbar von den freien Säuren, sondern wurden auf dem Umwege über ihre Salze durch energische chemische Eingriffe gewonnen, die leicht von innermolekularen Umlagerungen begleitet sein können.

Allein das beobachtete Versagen der klassischen Esterifizierungsmethoden kann noch nicht als beweisend für deren prinzipielle Untauglichkeit angesehen werden, denn die Versuche wurden bisher nur innerhalb eines sehr engen Bedingungsbereiches, d. h. unter Normaldruck und bei Zimmertemperatur angestellt. Es kann mithin erwartet werden, daß eine Änderung der äußeren Versuchsbedingungen zu einem anders garteten Reaktionsablauf führt, so daß z. B. Ester entstehen, wo bisher nur das Auftreten von Alkoxoniumsalzen beobachtet wurde.

Die Berechtigung dieser Annahme beweist die vorliegende Arbeit.

Sie zeigt, daß bei etwas erhöhter Temperatur alkoholische Lösungen von Alkoxoniumhexazyankobaltiat oder, was hiemit

⁹ E. G. I. Hartley, Journ. Chem. Soc. London.

¹⁰ Bolser und Richardson, Chem. Centr. I, 1913, S. 2024.

¹¹ F. Hölzl und Viditz, Monatsh. Chem. 49, 1928, S. 241, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 137, 1928, S. 241.

¹² F. Hölzl, ebenda 48, 1927, S. 689, bzw. 136, 1927, S. 689.

¹³ F. Hölzl, ebenda 51, 1929, S. 1, bzw. 137, 1928, S. 953.

¹⁴ F. Hölzl, ebenda, erscheint derzeit. Monatsh. Chem. 51, 1929, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 137, 1928.

¹⁵ E. G. I. Hartley, Journ. Chem. Soc. London.

¹⁶ F. Hölzl, Monatsh. Chem. 48, 1927, S. 76, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 136, 1927, S. 76.

¹⁷ F. Hölzl, ebenda 48, 1927, S. 691, bzw. 136, 1927, S. 691.

¹⁸ F. Hölzl, erscheint gleichzeitig in diesen Heften, Bd. 51, 1929, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 137, 1928.

gleichbedeutend ist, von freier Hexazyanokobaltisäure im zugeschmolzenen Rohr in einiger Zeit in Lösungen übergehen, die Estersäuren bzw. Ester der angeführten Zyanometallsäure enthalten. Dadurch gewinnen die im folgenden niedergelegten Versuchsergebnisse für die Konstitutionsbeschreibung der komplexen Zyanometallsäuren und der koordiniert gebundenen Zyanogruppen selbst an Wert.

Außerdem sind die vorliegenden Versuche noch insofern von Interesse, als sich die ihnen zugrunde liegende Hexazyanokobaltisäure durch Stärke und außerordentliche Beständigkeit auszeichnet. Unter allen untersuchten Zyanometallsäuren repräsentiert sie die gegen chemische Angriffe widerstandsfähige Verbindung.

Die Arbeitsmethode.

Qualitative Voruntersuchungen hatten ergeben, daß beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Hexazyanokobaltisäure nach einiger Zeit karbylaminhaltige Stoffe entstehen, denn die Reaktionsmasse entwickelt auf Zusatz von wässriger Lauge einen durchdringenden Karbylamingeruch.

Da die früheren Untersuchungen¹⁹ dartun, daß bei der Alkylierung der Zyanometallsäuren stets karbylaminhaltige Produkte mit esterartigem Charakter entstehen, konnte in den Vorproben auf eine eingetretene Esterifizierung geschlossen werden. Diese Beobachtung führte zur weiteren Verfolgung des Experimentes, wobei es wünschenswert erschien, mit Hilfe eines bequemen Mittels einen Einblick in den Reaktionsfortgang zu gewinnen. Das konnte durch fortlaufende Säuretitrationen geschehen, denn die Hexazyanokobaltisäure ist eine sehr starke Säure, die sich unter Anwendung von Phenolphthalein bequem dreibasisch titrieren läßt.

Für die vorliegenden Untersuchungen ist das Verhalten der Alkoxoniumsalze von Wichtigkeit. Sie bilden sich beim Zusammenbringen der Hexazyanokobaltisäure mit Alkohol, also unter den Bedingungen der in Aussicht genommenen Alkylierungen. Die Alkoxoniumhexazyanokobaltiate verhalten sich bei der Titration wie die freie Säure und lassen sich bei Gegenwart von Phenolphthalein in wässriger Lösung gleichfalls dreibasisch titrieren. 0.1406 g $[\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{H})_3$, in 20 cm^3 Wasser gelöst, verbrauchten gegen den angeführten Indikator 11.80 cm^3 0.1 normale Natronlauge, was einem Gehalt von 61.00% $\text{H}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ entspricht. Die Theorie fordert 61.22%.

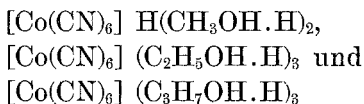
Bei der Veresterung wird ein saures Wasserstoffatom durch einen neutralen Alkylrest ersetzt. Wird dieser Vorgang von keiner unerwünschten Nebenreaktion begleitet, so muß mit dem Verschwinden eines Säureäquivalentes das Auftreten einer Isonitrilgruppe im Koordinationsraum Hand in Hand gehen.

¹⁹ Freund, Hartley, Hölzl, l. c.

Zur Prüfung dieses Vorganges konnten, mit der Säuretitration gepaart, die von Guillemand ausgearbeiteten Karbylaminbestimmungsmethoden verwendet werden, welche auch bei Gegenwart von Nitril, Zyaniden oder Blausäure die quantitative Ermittlung von Isonitril zulassen²⁰.

Mithin ergab sich folgende Methode.

An Stelle der sehr hygroskopischen freien Hexazyano-kobaltisäure wurden deren Alkoxoniumsalze



zur Einwaage verwendet. Sie wurden nach dem eigenen Verfahren²¹ hergestellt und dienen dank ihrer relativen Beständigkeit und dem Mangel an hygroskopischen Eigenschaften als bequeme Wägeform der freien Säure.

Die leicht im reinen Zustande zugänglichen Substanzen wurden in einem kleinen Bombenrohr genau eingewogen, mit dem entsprechenden Alkohol versetzt und mit diesem eingeschmolzen. Durch Einbringen in den Dampfraum eines lebhaft siedenden Wasserbades wurde das Rohr auf eine annähernd konstante Temperatur von etwa 98° gebracht. Nach Ablauf einer bestimmten Zeit wurde es erkalten gelassen und geöffnet. Der Inhalt wurde mit wenig Wasser in einen Titrierkolben gespült und unter Anwendung von Phenolphthalein mit Natronlauge titriert.

In dieser Weise wurde der Rückgang des Säuregehaltes ermittelt.

Zur Bestimmung des entstehenden Isonitrils wurde die nach der Titration verbleibende Lösung in einen 500 cm³ fassenden Rundkolben gebracht und mit 50 cm³ 30%iger Natronlauge versetzt. Der Rundholzkolben wurde mit einem Fraktionieraufsatz und mit einem gut wirkenden senkrecht abfallenden Kühler versehen. Als Vorlage diente ein Kjeldahlkolben mit 30 cm³ 20%iger Schwefelsäure.

Beim Anheizen tritt eine allmähliche Hydrolyse der isonitrilhaltigen Komplexe ein, die mit einer Karbylaminspaltung verbunden ist. Um dieses quantitativ aus dem Komplex zu entfernen, sind anhaltendes Kochen und sehr hohe Laugenkonzentrationen notwendig. Das gestaltet die folgende Destillation besonders wegen der hohen Beanspruchung der Gefäße zu einer unangenehmen Operation. Nach etwa einer Stunde Destillationsdauer konnte im Rückstand kein oder nur mehr spurenweise Isonitrilgeruch wahrgenommen und die Destillation abgebrochen werden.

²⁰ Guillemand, Ann. Chim. phys. VIII, 14, 1908, S. 311.

²¹ F. Hölzl, Th. Meier und F. Viditz, erscheint gleichzeitig in diesen Heften.

Das im Kjeldahlkolben angesammelte Destillat wurde mit Kalium- und Kupfersulfat versetzt und bis zum Auftreten der schweren Schwefelsäuredämpfe eingeeengt. Hiedurch wurde Isonitril zu primärem Alkylamin verseift.

Die kjeldahlisierte Lösung wurde in üblicher Weise mit Kalilauge versetzt und destilliert. Das Destillat wurde in 0.1 normaler Salzsäure aufgefangen und unter Anwendung von Methylrot als Indikator zurücktitriert.

In dieser Weise wurde die Menge des entstandenen Isonitrils ermittelt.

Die Ergebnisse der Äthylierung.

Die Äthylierungsversuche wurden mit tertiärem Äthoxoniumhexazyankobaltat ausgeführt. Dieses Salz wurde mit trockenem Äthylalkohol im Überschuß eingeschmolzen und zur Reaktion gebracht. Der absolute Alkohol war nach der Kalk-trockenmethode hergestellt worden.

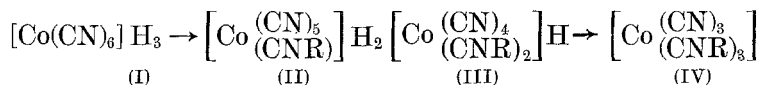
Die Versuche sind in der Tabelle I übersichtlich zusammengestellt. In dieser geben die Werte der Kolonne „ L/E “ (Laugenverbrauch durch Einwaage) ein Maß für den Fortschritt der Reaktion an. Um auch Vergleiche mit den später angeführten Methylierungs- und Propylierungsversuchen in einfacher Weise zu ermöglichen, wurde L/E mit einem Faktor F multipliziert, der so gewählt worden ist, daß $L/E \cdot F$ für den Anfangswert, also für die vollkommen unveresterte Alkohol-Hexazyankobaltisäure gleich 100 wird. Bei vollkommener Veresterung sinkt dieser Bruch auf 0 ab, so daß der Wert $L/E \cdot F$ augenfällig in Teilen von Hundert den Reaktionsfortgang anzeigt.

Tabelle 1.

Vers. Nr.	Einwaage „ E “	Alkohol-zusatz	Versuchs-dauer	$n/10$ -Laugen-verbrauch „ L “	$\frac{L}{E}$	$\frac{LF}{E}$
Theoretischer Anfangswert:				$\frac{30000}{M} \text{ cm}^3$	84.2	100.0
	g	cm^3	Stunden			
1	0.1406	0.0	0	11.80	84.0	99.7
2	0.2024	2.0	7	15.24	75.3	89.5
3	0.2392	2.0	10	14.64	61.0	72.4
4	0.0965	1.0	10	5.77	59.8	71.1
5	0.1567	1.0	10	9.43	60.1	71.4
6	0.1616	1.0	10	9.65	59.7	71.0
7	0.1600	1.0	10	9.80	61.0	72.5
8	0.2019	2.0	15	11.28	55.7	66.2
9	0.2020	2.0	15	11.39	56.4	67.0
Mittelwert für die Zeit $t = 0$					84.2	100.0
" " " " $t = 7$					75.3	89.5
" " " " $t = 10$					60.3	71.2
" " " " $t = 15$					56.0	66.6

In der Tabelle bedeutet M das Molekulargewicht von $[\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot (\text{H} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_3$ in Gramm.

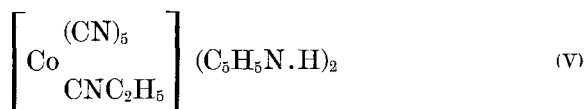
Die Werte von $\frac{LF}{E}$ sind in der Figur 1 als Kurvenzug a eingetragen. Sie zeigen, daß in der gegebenen Zeit ein Drittel der Gesamtsäure verschwunden ist. Daß dieser Säureverbrauch tatsächlich durch die Alkylierung nach dem Schema



verursacht wird, ergibt sich aus der Bestimmung des Isonitrilgehaltes im Reaktionsprodukt (vgl. S. 4).

Nach 15stündiger Alkylierungsdauer (vgl. Vers. 8 und 9 der Tabelle 1) wurden 43% Isonitrilstickstoff gefunden, was einer 34,2%igen Veresterung von I \rightarrow IV oder einer vollständigen Umwandlung von I \rightarrow II im angeschriebenen Reaktionsschema gleichkommt. Da gleichzeitig der Säuregehalt der Reaktionsmasse um 33,8% (Vers. 8) zurückgegangen ist, ist tatsächlich mit dem Verschwinden von einem Säureäquivalent eine koordinativ gebundene Isonitrilgruppe entstanden. Hiemit ist der Eintritt der Alkylierung oder der Veresterung erwiesen. Wie aus dem Vergleich der verschwindenden Säureäquivalente und der hierfür auftretenden Isonitrilmoleküle 34,2 : 33,8 hervorgeht, verläuft die Äthylierung in den beobachteten Gebieten ohne wesentliche Nebenreaktionen.

Bei der Äthylierung bildet sich ein Eindrittelester der dreibasischen Hexazyankobaltisäure. Dafür spricht auch die Darstellung von



durch Einwirkung von Pyridin auf das Reaktionsprodukt.

Nachdem Äthylalkohol und Hexazyankobaltisäure durch 15 Stunden in einer zugeschmolzenen Bombe im Dampfraum eines siedenden Wasserbades erhitzt worden waren, wurde erkalten gelassen und die Reaktionsmasse nach Öffnen des Rohres abfiltriert. Aus dem Filtrat wurde durch Zusatz von Pyridin ein schwach gelblicher Niederschlag ausgeschieden. Die Analyse dieses Körpers ergab einen Gehalt von 14,70% Kobalt, während sich für das oben angeschriebene sekundäre Pyridonium-äthylisonitril-pentazyano-kobaltiat 14,59% Kobalt berechnen.

Auch der angenäherte horizontale Verlauf der $\frac{LF}{E}$ -Kurve in der Zeit um 15 Stunden, in welcher der Wert des Bruches innerhalb der analytischen Fehlergrenze genau zwei Drittel des

Wertes der unveresterten freien Säure (oder von deren Oxoniumsalz) beträgt, weist auf Bildung eines Eindrittelesters, also von Äthylisonitril-pentazyankobaltisäure hin.

a Äthylierung; b Methylierung.

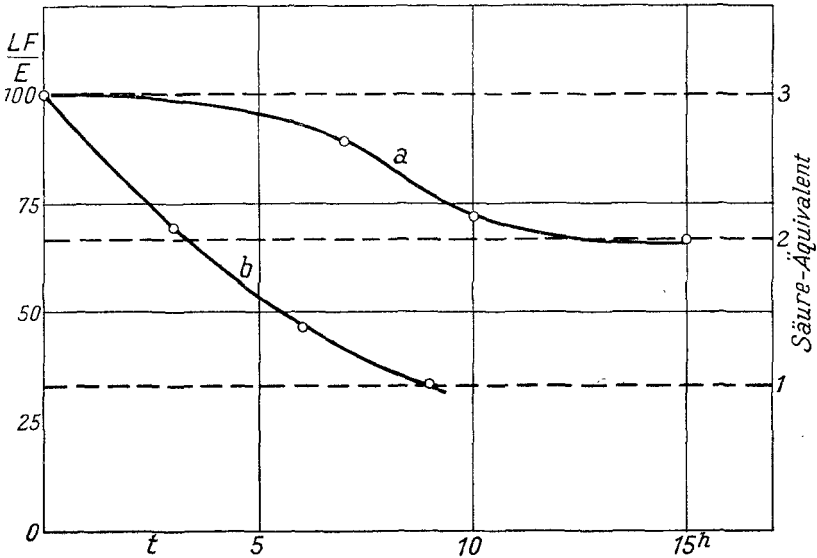


Fig. 1.

Zur Abhandlung: Die Alkylierung der Hexazyankobaltisäure von Fr. Hölzl, Th. Meier-Mohar und F. Viditz.

Die Methylierungsversuche.

Die zu den Methylierungen verwendete Hexazyankobaltisäure wurde in Form von sekundärem Methoxoniumhexazyankobaltiat in die Bombenrohre eingewogen und mit absolutem (kalktrockenem) Methylalkohol nach dem Zuschmelzen des Rohres im Dampfraum eines siedenden Wasserbades zur Reaktion gebracht.

Die Versuchsergebnisse sind in der Tabelle 2 wiedergegeben. $\frac{L}{E}$ läßt den Fortschritt der Reaktion in der Abnahme des Säuregehaltes erkennen. Durch den Faktor F' , der so gewählt wurde, daß $\frac{L}{E} \cdot F'$ für das freie Methoxoniumsalz gleich Hundert beträgt, wird dieser Bruch mit den analogen Werten der Äth- und Propylierung vergleichbar. Diese Werte sind in Figur 1 als Kurvenzug b eingetragen.

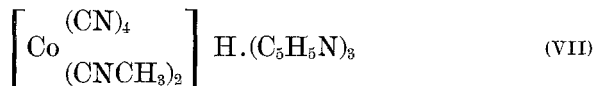
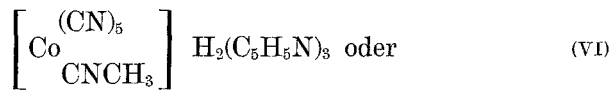
Tabelle 2.

Vers. Nr.	Einwaage „E“	Alkohol-zusatz	Versuchs-dauer	n/10-Laugen-verbrauch „L“	$\frac{L}{E}$	$\frac{L}{E} \cdot F^v$
	Theoretischer Anfangswert:			$\frac{30000}{M}$	106·3	100·0
	g	cm ³	Stunden	cm ³		
1	0·1521	1·5	3	11·21	73·7	69·2
2	0·1512	1·5	6	7·53	49·9	46·7
3	0·1498	1·5	6	7·43	49·6	46·5
4	0·1538	1·5	9	5·54	36·1	33·8

In der Tabelle 2 bedeutet M' ein Grammolekül $[\text{Co}(\text{CN})_6] \text{H} \cdot (\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H})_2$ ($= 282 \cdot 2 \text{ g}$).

Auch hier wurde durch eine quantitative Isonitrilbestimmung erwiesen, daß eine Veresterung stattgefunden hat, d. h. daß während der Reaktion an Stelle eines Säureäquivalentes sich eine neutrale Isonitrilgruppe entwickelt hat. Aus Versuch 3 (Tabelle 2) ergibt sich gegen den Anfangswert ein Rückgang des Säuregehaltes von $100 - 46 \cdot 5\% = 53 \cdot 5\%$. Die Bestimmung des abspaltbaren Stickstoffes (Isonitrilstickstoff) ergab für den gleichen Versuch $7 \cdot 96\%$, was einer Karbylaminbildung im Ausmaße von $53 \cdot 3\%$ des theoretisch möglichen Endwertes 100, der bei vollständiger Veresterung erreicht wird, entspricht.

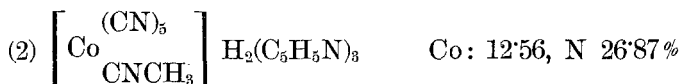
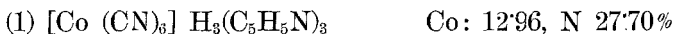
Zur Herstellung eines Pyridinderivates wurde der Inhalt einer Bombe, in welcher durch 9 Stunden Hexazyankobaltsäure und Methylalkohol auf etwa 100° erhitzt worden waren, abfiltriert und mit Pyridin im Überschuß versetzt. Es scheidet sich ein schwach gelbgefärbter Niederschlag aus, für welchen die Analyse nach dem Trocknen einen Gehalt von $12 \cdot 71\%$ Kobalt und $26 \cdot 68\%$ Stickstoff ergab. Die folgende kleine Tabelle 3 zeigt, daß es sich hier höchstwahrscheinlich um ein anormales Pyridoniumsalz²² handelt, dem die Formel



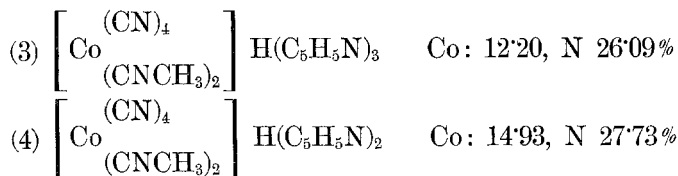
zuzuschreiben ist.

Tabelle 3.

Es enthalten theoretisch



²² Werner, Ber. D. ch. G. 36, S. 149; Hj. Mandal, ebenda 53, S. 2216, usw.



Gefunden für VI oder VII Co 12.71, N 25.73%.

In der Formel VI ist ein ein- und ein zweizähliges Wasserstoffatom vorhanden, während dieses in der Formel VII die

Propylierung: a Säureabnahme; b Isonitrilzunahme.

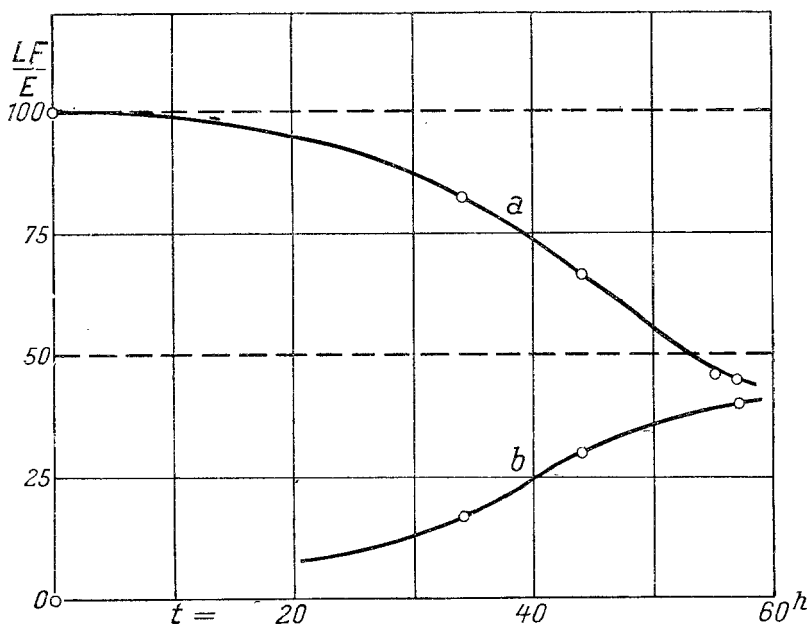


Fig. 2.

Zur Abhandlung: Die Alkylierung der Hexazyanokobaltisäure von F. Hölzl, Th. Meier-Mohar und F. Viditz.

Koordinationszahl Drei aufweist. Die Ungleichzähligkeit der beiden Wasserstoffatome kann vielleicht als ein Argument gegen die erste Formulierung aufgefaßt werden. Auch die Lage der Veresterung (Tabelle 2) nach 9 Stunden spricht für das Auftreten eines Abkömmlings der Tetrazyano-dimethylisonitril-kobaltisäure (also für VII), denn nach dieser Zeit sind bereits zwei Drittel der ursprünglich vorhandenen Säure alkyliert. So kann möglicherweise trotz der geringeren Analysenannäherung dem zweiten Formelbild der Vorzug gegeben werden.

Die Propylierung.

Bei der Propylierung wurde vom tertiären Propoxoniumhexazyankobaltiat und *n*-Propylalkohol ausgegangen und im übrigen genau wie bei den anderen Versuchen verfahren. Die Ergebnisse bringt die

Tabelle 4.

Vers. Nr.	Einwaage „E“	Alkohol-zusatz	Versuchs-dauer	<i>n</i> /10-Laugen-verbrauch „L“	$\frac{L}{E}$	$\frac{LF''}{E}$
Theoretischer Anfangswert:				$\frac{30000}{M''}$ cm ³	75·3	100·0
	<i>g</i>	cm ³	Stunden			
1	0·2241	1	34	13·85	61·9	82·2
2	0·2242	1	44	10·00	50·1	66·4
3	0·2158	1	55	7·55	34·9	46·2
4	0·1996	1	57	6·66	33·3	45·5

M'' bedeutet das Molekulargewicht der Einwägeform $[\text{Co}(\text{CN})_6](\text{C}_3\text{H}_6\text{OH}\cdot\text{H})_3$ in Grammen (= 398·32 *g*). In dieser Verbindung sind bei der Bildung des Neutralestere drei Zyano-gruppen, denen 10·55% N₂ entsprechen, zu alkylieren.

Die Isonitrilbestimmungen ergaben in diesem Falle stark tiefliegende Werte. Hieraus ist zu schließen, daß bei der langen Versuchsdauer (55 und mehr Stunden) eine Nebenreaktion stattfindet, mit der eine Verringerung des titrierbaren Säuregehaltes Hand in Hand geht.

Hiefür sprechen folgende Zahlen, die den Isonitrilbestimmungen entstammen und den Titrationswerten der Tabelle 4 gegenübergestellt werden.

- Ad Ver. 2. Rückgang des titrierbaren Säuregehaltes in 44 Stunden = (100 — 66·4)% = 33·6%. — Isonitrilstickstoff 3·14%, entsprechend 29·8% des theoretischen Endwertes. Differenz = 29·8 — 33·6 = — 3·8%.
- Ad Ver. 3. Rückgang des Säuregehaltes in 57 Stunden = (100 — 46·2)% = 53·8%. — Hiefür Isonitrilstickstoff 4·26%, entsprechend 40·4% des theoretischen Endwertes. Differenz = (40·4 — 53·8)% = — 13·4%. (Diese Werte kommen in der Figur 2 durch den Kurvenzug *b* zum Ausdruck.)

Unter Berücksichtigung der Differenzen nimmt die $\frac{LF''}{E}$ -

Kurve der Propylierungsversuche einen ähnlichen Verlauf wie die der Äthylierung. Es existiert in der Propylierungsgeschwindigkeit gleichfalls ein deutlicher Wendepunkt.

Als Nebenreaktion, die mit einer Abnahme des titrierbaren Säuregehaltes verbunden ist, kann die Abspaltung von Zyanwasserstoff unter Bildung mehrkerniger Komplexe in Betracht gezogen werden. Die unveresterte Säure ist äußerst beständig und somit ist nicht anzunehmen, daß diese Abspaltung aus drei-

Die Betrachtung dieser Schaubilder zeigt, daß zwei grundsätzlich verschieden verlaufende Reaktionen vorliegen. Die Methylierungskurve fällt anfangs steil und hierauf allmählich weniger rasch ab.

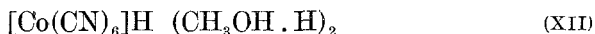
Die Äthyl- und Propylierung hingegen beginnen mit der Geschwindigkeit Null. Sie steigt allmählich an und erreicht bei der Äthylierung etwa in der 9., bei der Propylierung in der 35.—40. Stunde ein Maximum. Die Kurven gehen in diesen Punkten durch einen Wendepunkt, denn in den beiden Fällen sinkt die Estrifizierungsgeschwindigkeit wieder ab. Der Wendepunkt ist in der Alkylierungskurve besonders gut zu beobachten.

Die unseres Erachtens wahrscheinlichen Ursachen der Änderung der $\frac{LF}{E}$ -Größe mit der Zeit seien zunächst für den Methylierungsverlauf besprochen.

Wie die Figuren zeigen, fällt die maximale Abnahme dieser Funktion der Zeit mit dem Anfangspunkte $t=0$ zusammen. Folglich sind in dem System Methylalkohol — sekundäres (saureres) Methoxoniumhexazyankobaltiat alle zur Methylierung notwendigen Stoffe bereits vorgebildet oder können sich daraus unmeßbar rasch bilden.

Aus dem Abfall der Kurve, der etwa in der Art einer Exponentialfunktion vor sich geht, ist zunächst zu entnehmen, daß sich das System während der Veresterung sichtlich an reaktionsfähiger Substanz erschöpft, oder daß auch ein Stoff auftritt, der die Gegenreaktion fördert.

Da alle Versuche so eingeleitet wurden, daß stets Alkohol in großem Überschuß vorhanden war, muß angenommen werden, daß der verschwindende Stoff die Verbindung



ist (vorausgesetzt, daß sie unter den obwaltenden Bedingungen noch beständig ist). Ihre Anwesenheit und Konzentration ist somit für die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmend.

Die nähere Betrachtung der zusammengehörigen $\frac{LF}{E}$ - und t -Wertepaare läßt auf das Vorliegen einer monomolekularen Reaktion schließen.

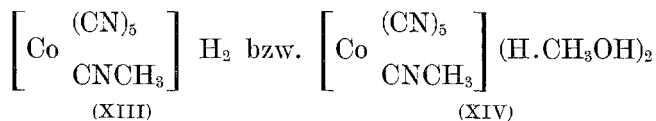
In den Versuchen ist die molare Alkoholkonzentration mehr als 50mal größer als die der komplexen Säure. Sie kann somit während des Reaktionsablaufes als konstant angenommen werden. Der tatsächlichen Säurekonzentration ist $\frac{LF}{E}$ proportional. Der Bruch gibt die Säureabnahme mit der Zeit wieder und kann folglich zur Ermittlung einer dem Estrifizierungskoeffizienten proportionalen konstanten Größe K verwendet werden. Die zusammengehörigen Werte bringt die

Tabelle 5.

t (in Stunden)	$\frac{LF}{E} = a-x$	$\frac{1}{t} \log \frac{a-x}{a} = K$
0	100·0	—
3	69·2	0·0533
6	46·6	0·0551
9	33·8	0·0523
		Im Mittel 0·0536

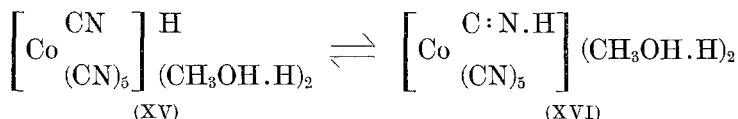
Diese Zahlen sprechen für das Vorliegen einer monomolekularen Reaktion²⁴.

Die oben angeschriebene Verbindung (XII) kann, wie ihre Formulierung erkennen läßt, nicht ohne Umlagerung in eine Estersäure bzw. in das zugeordnete Oxoniumsalz, d. h. in



übergehen. Es muß sich daher ein Zwischenkörper bilden oder bereits in Lösung mit (XII) im Gleichgewicht bestehen.

Als solcher kommt in erster Linie die Pseudoform (XVI) des sauren Oxoniumsalzes (XV) in Betracht.



Dieses Gleichgewicht dürfte sich relativ rasch einstellen. Allein auch das pseudosaure Salz (XVI) kann noch nicht als das letzte Zwischenprodukt des Überganges der Hexazyankobaltisäure in die Estersäure (XIII) oder (XIV) angesehen werden.

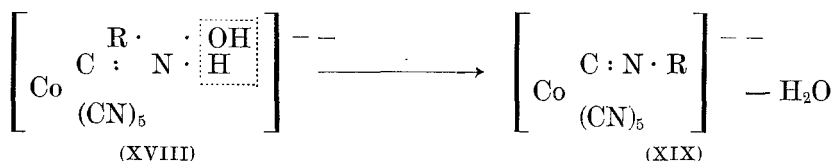
Jedoch das Ion (XVII), das sich vom pseudosaurem Salz (XVI) herleitet, enthält einen dreiwertigen Stickstoff, dessen maximale Zähligkeit 4 noch nicht erfüllt ist.



Daher ist er bestrebt, sich unter Bildung von ammoniumartigen Verbindungen durch Aufnahme von Wasser oder von Alkohol koordinativ zu sättigen. Die Addition von Alkohol, der

²⁴ Die genaue Untersuchung dieser Reaktion ist bereits eingeleitet. Die Verhältnisse liegen wohl so, daß die Konstante K nicht für das ganze Veresterungsgebiet der dreibasischen Säure (streng) gilt, sondern daß jeder Stufe eine eigene Konstante zukommt. Diese scheinen sich jedoch nicht allzusehr voneinander zu unterscheiden, so daß vorläufig zum Zwecke der ersten Annäherung das Bruttoergebnis, das für die erste und zweite Veresterungsstufe die beiden Konstanten gleichzusetzen erlaubt, allein angeführt wurde.

den Versuchsbedingungen entsprechend in großem Überschuß vorhanden ist, kann so vor sich gehen, daß das Ion (XVIII) entsteht. In diesem kann der



eigentliche letzte Zwischenkörper gesehen werden, denn durch einfache Wasserabspaltung bildet sich hieraus das Estersäureion (XIX). Die Wasserabspaltung dürfte hierbei durch den Alkoholüberschuß derartig gefördert werden, daß sie an Stelle der ebensogut denkbaren Alkoholabgabe erfolgt.

Ob der Stoff (XVIII) als ein Arrheniuscher oder Van 't Hoff'scher Zwischenkörper²⁵ anzusehen ist, muß vorläufig dahingestellt bleiben.

Die Äthylierung hingegen setzt unter den gegebenen Bedingungen nicht sofort ein. Sie beginnt unmerkbar langsam. Die Geschwindigkeit nimmt allmählich zu und erreicht in dem durch den Wendepunkt der $\frac{LF}{E}$ -Zeitkurve ausgezeichneten Ort ein Maximum. Hierauf sinkt sie wieder langsam ab.

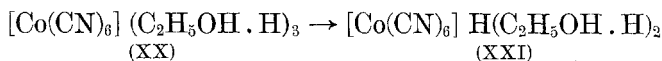
Dieser Verlauf kann durch Vorlagerung einer Zeitreaktion erklärt werden, die eine autokatalytische Beschleunigung erfährt und so regelnd auf die Hauptreaktion einwirkt. Die Abnahme der Alkylierungsgeschwindigkeit nach dem Wendepunkt der Kurve findet in der Erschöpfung des Systems an reaktionsfähiger Substanz eine Ursache.

Die Berechtigung dieser Annahmen ergibt sich aus ihrer weiteren Detaillierung.

Die Äthylierung unterscheidet sich (von den homologen Verschiedenheiten abgesehen) von der Methylierung im Ausgangsmaterial bzw. in der Stabilität der hierzu verwendeten Alkohol-Hexazyankobaltisäureverbindungen. In beiden Fällen wurde von den unter Normalbedingungen beständigsten Alkoxoniumverbindungen ausgegangen, die sich ohne weiteres beim Zusammenbringen von Alkohol mit der Säure herausbilden. Diese Verbindungen sind jedoch das sekundäre Methoxonium- und das tertiäre Äthoxoniumsalz.

Wie bereits ausgeführt wurde, scheint nur das saure (sekundäre) Salz zur Weiterreaktion in der beobachteten Weise befähigt zu sein, denn es steht allein mit der Pseudosäureform im Gleichgewicht. Hieraus ergibt sich, daß die Bildung von sekundärem Salz aus der Tertiärverbindung als die vorgelagerte Reaktion anzusehen ist.

²⁵ A. Skrabal, Monatsh. Chem. 57, 1928, S. 93, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 137, 1928, S. 1045.



Die Verbindung (XXI) ist der bei der Methylierung verwendeten Methoxoniumverbindung vollkommen analog und es ist zu erwarten, daß sie hier wie dort den eigentlichen estrierbaren Stoff repräsentiert.

Die Autokatalyse, auf welche der Kurvenverlauf hinweist, kann durch die mit der Veresterung verknüpfte Wasserabspaltung verursacht werden. Denn in Gegenwart von Wasser zerfallen, wie aus den eigenen Beobachtungen²⁶ und dem Vergleiche mit den Arbeiten von Baeyer und Villiger²⁷ hervorgeht, zahlreiche Alkoxoniumverbindungen (vor allem die sich von primären Alkoholen ableitenden) in freie Säure und Alkohol. Wie mit Bestimmtheit gesagt werden kann, geht dieser Zerfall stufenweise vor sich, so daß die primären Alkoxoniumsalze noch in wasserreicherem Alkohol bestehen können als die sekundären oder gar die tertiären. In dieser Weise wird durch das aus der Veresterung stammende Wasser oder mittelbar durch diese selbst die Bildung von sekundärem Oxoniumsalz aus tertiärem begünstigt und somit die Alkylierung autokatalytisch beschleunigt.

Ein Wendepunkt in der Reaktionsgeschwindigkeit kann jedoch auftreten, wenn das System an saurem sekundärem Alkoxoniumsalz erschöpft ist. Sobald das letztere in seiner Gesamtheit zum Eindrittelester alkyliert ist, kann es unter Umständen zu einem Stillstand der Reaktion kommen, wie dies anscheinend bei der Äthylierung der Fall ist. Die Abspaltung eines zweiten Moleküls Alkohol, d. h. die Umwandlung des sekundären (XXI) in das primäre Oxoniumsalz geht offenbar schwieriger als die Bildung des sekundären aus dem tertiären Salz vor sich, da die Estersäure (XXII) in der zweiten Stufe eine stärkere Säure als die dreibasische Säure (XXIII) in der dritten Stufe repräsentiert. Aus diesem Grunde ist das sekundäre Äthoxoniumsalz der Estersäure (XXII) gegen Wasser beständiger.



als das tertiäre Salz der Säure (XXIII).

Durch die schwierigere Abspaltbarkeit eines zweiten Alkoholemoleküls kann somit ein scheinbarer Reaktionsstillstand erklärt werden.

In der angeführten Autokatalyse und der verschiedenen Beständigkeit der primären bis tertiären Alkoxoniumhexazyankobaltiate möchten wir die Ursache des eigenartigen Re-

²⁶ F. Hölzl, Th. Meier-Mohar und Viditz erscheinen derzeit in diesen Heften, Bd. 57, 1929, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien IIb) 137, 1928.

²⁷ Baeyer und Villiger, Ber. D. ch. G. 35, S. 1202.

aktionsverlaufes erblicken. Die Überprüfung dieser Hypothese ist durch neue Arbeiten in Angriff genommen.

Ganz ähnliches ist über die $\frac{LF''}{E}$ -Zeitkurve der Propylierungen zu sagen.

Auch sie zeigt einen (weniger ausgeprägten) Wendepunkt, der durch eine vorgelagerte Reaktion, durch Autokatalyse und durch größere Beständigkeit des sekundären Propoxoniumsalzes im Vergleich mit dem tertiären bedungen wird.

In diesem Falle tritt die Bildung des sekundären aus dem tertiären Salz noch schwieriger ein als die des analogen Äthylderivates, was durch einen noch länger verzögerten Reaktionseintritt in der Veresterungskurve dokumentiert wird. Diese Verzögerung steht mit der zunehmenden Basenstärke der Alkohole mit steigendem Molekulargewicht gut in Einklang und kann als Argument für unsere Hypothese betrachtet werden.

Wie oben ausgeführt wurde, scheint bei der Propylierung infolge der langen Versuchsdauer eine Nebenreaktion Platz zu greifen, die wahrscheinlich in einer Kondensation der Eindrittelestersäure zu mehrkernigen Verbindungen unter Blausäureaustritt vor sich geht und eine Verringerung des titrierbaren Säuregehaltes verursacht. Damit dürfte der etwas anders geartete Verlauf der Propylierungskurve zu erklären sein.

Die mit steigendem Molekulargewicht der Alkohole stark zunehmende Reaktionsdauer ist in erster Linie auf die verschiedene Basenstärke der Alkohole zurückzuführen. Die Bildung von sekundärem Alkoxoniumsalz aus dem tertiären ist nach unserer Hypothese Vorbedingung für die Veresterung auf diesem Wege. Sie tritt um so schwieriger und langsamer ein, je stärker basisch der Alkohol ist.

Im gleichen Sinne wie die zunehmende Basenstärke wirkt die mit steigendem Molekulargewicht abnehmende Flüchtigkeit der Alkohole auf die besprochenen Verbindungen (Alkoxoniumsalze) gegen Wärme stabilisierend ein.

Da alle Versuche jedoch gleichmäßig bei etwa 100° C ausgeführt wurden, ergibt sich hieraus, daß ein strenger Vergleich der $\frac{LF}{E}$ -Zeit-Kurven erst auf Grund neuer Versuche angestellt werden kann, die auch unter Berücksichtigung der übereinstimmenden Zustände der Stoffe (besonders der Alkohole) ausgeführt werden sollen.

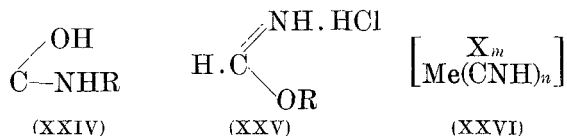
Resultate allgemeiner Natur.

Durch die neue Methode der zwanglosen Esterifizierung einer Zyanometallsäure mit Vermeidung des Umweges über eines ihrer (Metall-) Salze ist ein chemischer Beweis für die Existenz dieser Säure in der Pseudof orm erbracht. Er kann von der Hexazyankobaltisäure auf andere Zyanometallsäuren

ausgedehnt werden, denn diese verhalten sich — zumindest bei der zwangsweisen Veresterung, die mit ihnen bereits erprobt wurde — qualitativ wie die hier besprochene Säure.

Ebenso gewähren die Versuche einen Einblick in die Konstitution der koordinativ gebundenen Zyanogruppen, der mit großer Zuverlässigkeit die bisher aus den anderen Alkylierungsmethoden gezogenen Schlüsse bestätigt.

Es muß demnach angenommen werden, daß die CN-Gruppen durch den zweiwertigen Kohlenstoff an das Zentralatom gebunden sind. Dafür spricht, wie bereits in früheren Arbeiten²⁸ betont wurde, die Möglichkeit der Bildung von Halbhydrolysenprodukten der Karbylamine (XXIV) und die hier besprochene direkte



Alkylierbarkeit der komplexen Zyanosäure.

Die Einwirkung von Alkohol auf freie Blausäure führt in Gegenwart von Salzsäure zu salzsauren Iminoäthern (XXV). Diese Reaktion ist der Nitrilform der Zyanwasserstoffsäure eigentümlich, in welcher sie nach K. H. Meyer²⁹ fast ausschließlich unter Normalbedingungen im Gleichgewicht vorliegt, oder in welche sie sich doch bei chemischen Eingriffen im freien Zustande quantitativ umzuwandeln vermag.

Ist dagegen die Zyanogruppe bzw. das Blausäuremolekül koordinativ an das Zentralatom Me gebunden und dadurch in Lage und Form festgehalten (XXVI), so ist eine tautomere Umwandlung ohne (vorübergehende) Abspaltung nicht möglich. Darum darf beim Ausbleiben der Iminoätherbildung aus Säure und Alkohol geschlossen werden, daß die Zyanwasserstoffsäure in jener Form im Koordinationsraum des Komplexes fixiert ist, die zur Bildung des Iminoäthers nicht geeignet ist. Das ist die Isoform.

Dieser Schluß erfährt noch durch die direkte Esterifizierung (Alkylierbarkeit) der komplexen Zyanometallsäuren eine Bestätigung. Da diese, wie die vorliegende Abhandlung beweist, möglich ist, kann das Ausbleiben der Iminoätherbildung aus Zyanometallsäuren nicht auf sterische, durch Komplexbildung hervorgerufene Verhinderung der Reaktionsfähigkeit der Zyanogruppen zurückgeführt werden. Die Fähigkeit der Weiterreaktion ohne intramolekulare Umlagerung haben die Liganden bewahrt; sie vermögen Alkylzyanide zu bilden und diese sich in noch voluminösere Atomkomplexe (XXIV) umzuwandeln. Allein für die Umwandlung in Iminoäther sind sie nicht mehr

²⁸ F. H ö l z l, Monatsh. Chem. 48, 1927, S. 689; 54, 1929, S. 1, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 136, 1927, S. 689; 137, 1928, S. 953.

²⁹ K. H. M a y e r, Ber. D. ch. G.

tauglich. Folglich muß geschlossen werden, daß die Zyanoliganden oder die freie Blausäure in der Pseudof orm der Zyanometallsäure in einer für diese Reaktion nicht geeigneten Form vorliegen: sie sind als *Iso derivative* der Zyanwasserstoffsäure an das Zentralatom gebunden (schematisch XXVI).

Hierin liegt der theoretisch-praktische Wert dieser Untersuchungen. Die Komplexbildung schützt die leicht umwandelbare Blausäure durch Fixierung im Koordinationsraum vor einer unerwünschten Nebenreaktion (z. B. Iminoätherbildung, für die sich nur die Nitrilblausäure eignet) und bewahrt ihr die Eigenschaft der Esterifizierbarkeit, die prinzipiell beiden Formen dieser Säure zukommt.

Z u s a m m e n f a s s u n g.

Die Hexazyankobaltisäure wurde durch Erhitzen mit trockenem Alkohol im zugeschmolzenen Rohr auf etwa 100° alkyliert. In dieser Weise wurden esterartige kablyaminhaltige Methyl-, Äthyl- und Propyl-derivate gewonnen. Von den auf diesem Wege entstandenen Estersäuren wurden einige zyanokobaltiestersäure Pyridoniumverbindungen isoliert.

Diese neue an der Hexazyankobaltisäure erprobte Esterifizierungsmethode, die direkt verläuft und Umwege über Metallsalze der Säure vermeidet, spricht nicht bloß für die Existenzmöglichkeit der komplexen Säure in der Pseudof orm, sondern sie ist auch für die Konstitution der komplex gebundenen Zyanogruppen in höherem Maße beweisend als die bisher bekannten erzwungenen Alkylierungen der Zyanometallsäuren. Das bisher beobachtete Versagen der klassischen Esterifizierungsmethoden ist auf Grund des positiven Ausfalls der eigenen hier vorgelegten Versuche als eine Verzögerungserscheinung aufzufassen.

Die Methyl-, Äthyl- und Propylierungen unterscheiden sich voneinander nicht nur graduell durch die verschiedene Alkylierungsgeschwindigkeit, sondern auch qualitativ durch den Zeitpunkt des Reaktionsbeginnes. Die rasch verlaufende Methylierung setzt unmittelbar ein, während der Äthyl- und der langsameren Propylierung noch eine Reaktion vorgelagert ist. Diese Reaktion erleidet während der Veresterung der Säure eine autokatalytische Beschleunigung.

Auch das aus der methylalkoholischen Lösung der Hexazyankobaltisäure isolierbare Methoxoniumhexazyankobaltiat unterscheidet sich von den analog herstellbaren Äth- und Propoxoniumderivaten. Es enthält nur zwei Moleküle Alkohol und stellt daher ein saures sekundäres Methoxoniumsalz dar, während die beiden anderen unter den gleichen Bedingungen stabilen homologen Abkömmlinge drei Moleküle Äthyl- oder Propylalkohol enthalten und als tertiäre Neutralsalze der dreibasischen Hexazyankobaltisäure aufzufassen sind.

Da der Methylierung, in deren Reaktionsphase sich saures Methoxoniumsalz befindet, keine Reaktion vorgelagert ist, kann geschlossen werden, daß diese wie auch die anderen Alkylierungen nur über die sauren Alkoxoniumsalze verlaufen, welche die unmittelbare Ausbildung der zum Eintritt der Veresterung erforderlichen Säure in der Pseudof orm ermöglichen und gewährleisten. In der der Äthyl- und Propylierung vorgelagerten Reaktion ist daher die Bildung von sekundärem Alkoxoniumsalz aus der tertiären Verbindung zu sehen. Das bei der folgenden Veresterung frei werdende Wasser beschleunigt tatsächlich diese Umwandlung, da bei steigendem Wassergehalt ihrer Lösungen die tertiären Alkoxoniumverbindungen immer unstabiler werden und weiter zerfallen. Da das erste Folgeprodukt dieses Zerfalles das sekundäre Salz ist, erscheint hiemit für die autokatalytische Beschleunigung der Äthyl- und Propylierung ein Erklärungsversuch gegeben.

Außerdem bedeutet die Herstellung der isonitrilhaltigen Alkylierungsprodukte auf dem beschriebenen Wege eine prinzipiell neue Bildungsweise von Karbylamin, welche an die bisher bekannten Darstellungsmethoden anzureihen ist.

Diese Darstellung ist schließlich auch von einem theoretisch-praktischen Standpunkt aus beachtenswert: eine organische Gruppe bzw. ein ganzes Molekül wird durch Komplexbildung geschützt und erfährt eine Hemmung der möglichen und im freien Zustand rasch verlaufenden Umlagerung. Dadurch wird die betreffende Gruppe gezwungen, in einem ganz bestimmten Sinne zu reagieren. Die freie Blausäure kann nach den klassischen Methoden nicht verestert werden, da an Stelle dieser Reaktion die Bildung von Iminoäthern aus der Nitrilform der Säure eintritt. Diese Reaktion verläuft zu rasch, um die gleichfalls mögliche Alkylierung der Säure in einer der beiden Formen nicht zu unterdrücken.

Hingegen hat komplex gebundene Blausäure die Fähigkeit zur Iminoätherbildung verloren, denn sie wird nach den vorliegenden Ausführungen koordinativ in der Isoform gebunden, aus welcher ohne intramolekulare Umwandlung Iminoäther nicht hervorgehen können. Allein die für die beiden Formen mögliche Esterifizierbarkeit ist der Blausäure auch im Koordinationsraum erhalten geblieben.

Es sei uns an dieser Stelle gestattet, Herrn Professor Dr. Anton Skrabal für die Förderung dieser Arbeit durch Erteilung wertvoller Anregungen und nützlicher Ratschläge den aufrichtigsten Dank auszusprechen.
