

Die Alkylierung der Tetra- und Trizyano- kadmiumsäure

Von

Franz Hölzl

Nach Versuchen mit Sepp Kirchmayr

Aus dem Chemischen Institut der Universität in Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. März 1929)

Einleitung.

Die bis jetzt vorgenommenen Alkylierungen von komplexen Zyanometallsäuren zeigten, daß hiebei Verbindungen höherer Ordnung entstehen, in denen Isonitrilmoleküle koordinativ an das Zentralatom gebunden sind.

So isolierte bereits Freund¹ bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Silberferrozyanid karbylaminhaltige Verbindungen, für die E. G. J. Hartley² Strukturformeln aufstellte. Bei der Einwirkung von Dimethylsulfat auf Kaliumferrozyanid³ wurden gleichfalls Verbindungen gewonnen, die Karbylamin zu entbinden imstande sind. Hervorzuheben ist, daß hiebei alle sechs Zyanreste methyliert und aus dem Reaktionsprodukte, wie Hartley⁴ zeigte, als Isonitril- und nicht als Nitrilmoleküle abgetrennt und verseift werden können. Diese Verbindungen enthalten das Ion $[\text{Fe}(\text{CNCH}_3)_6]^{+4}$, von dem eine Reihe Salze hergestellt wurde.

Ebenso gelangt man bei der Alkylierung von Hexazyano-kobaltiaten^{6, 7, 8} zu isonitrilhaltigen Komplexen, und auch die alkylierte Nitroprussidwasserstoffsäure⁹ entwickelt bei der Behandlung mit Lauge oder beim trockenen Erhitzen Isonitril¹⁰.

In den Methylierungsprodukten der Hexazyanochromsäure¹¹ sowie der Octozyanomolybdän-¹² und -Wolframsäure¹³ konnte gleichfalls nur Karbylamin und kein Nitril nachgewiesen werden.

¹ Freund, Berl. Ber. 21, 931.

² E. G. J. Hartley, Journ. Chem. Soc. London 97, 1723, 99, 1549.

³ E. G. J. Hartley, Journ. Chem. Soc. London 97, 1066.

⁴ E. G. J. Hartley, Journ. Chem. Soc. London 99, 1552.

⁵ F. Hölzl, Monatsh. f. Ch. 48, 71.

⁶ E. G. J. Hartley, Journ. Chem. Soc. London 105, 521.

⁷ Bolser und Richardson, Chem. Zentr. 1913, I, 2024.

⁸ F. Hölzl, Th. Meier-Mohar und F. Viditz, erscheint derzeit in diesen Heften.

⁹ Burrow und Turner, Journ. Chem. Soc. London 118, 1429, 119, 1450.

¹⁰ Nach eigenen Versuchen mit Rosa Kügerl.

¹¹ F. Hölzl u. F. Viditz, Monatsh. f. Ch. 49, 241.

¹² F. Hölzl, Monatsh. f. Ch. 48, 639.

¹³ F. Hölzl, Monatsh. f. Ch. 51, 1.

Soweit E. J. Enklaar¹⁴ Salze der angeführten komplexen Zyanometallsäuren auf ihr Vermögen, bei der Einwirkung von Mineralsäuren oder von Schwefelwasserstoff aus ihren Lösungen Blausäure zu entwickeln, untersuchte, fand er, daß hieraus die labile Form, also die Isoblausäure, in Freiheit gesetzt wird. Er wies das durch die Bildung des bei etwa 58—60° schmelzenden Methylquecksilbercyanids $\text{CH}_3\cdot\text{Hg}\cdot\text{Cy}$ aus der Methylquecksilberbase $\text{CH}_3\cdot\text{Hg}\cdot\text{OH}$ beim Darüberleiten der frisch entbundenen Blausäure nach. Der labilen oder Isoblausäure erteilte er jedoch, abweichend vom fast allgemeinen Gebrauch, die Formel $(\text{HC}\equiv\text{N})_2$ oder $\text{H}_2(\text{CN})_2$.

Aus einer Lösung, die Kadmiumcyanid und Zyankalium enthielt, machte Enklaar durch Schwefelwasserstoff jedoch eine andere Form der Blausäure frei, die mit der erwähnten Methylquecksilberbase ein bei 90° schmelzendes Zyanid bildet, welches in der angegebenen Arbeit als Abkömmling der stabilen Blausäure beschrieben und HNC formuliert wurde.

Guillemard¹⁵ untersuchte die Tautomerie der Blausäurederivate. Er ließ Jodäthyl teils auf einfache, teils auf komplexe Zyanide einwirken. In einigen extremen Fällen findet er, daß hiebei nur Nitril oder Karbylamin entwickelt wird. In den meisten Fällen ergibt sich aber eine Abhängigkeit der Ausbeute der beiden isomeren Formen von der Versuchsdauer, und zwar verschiebt sich mit steigender Temperatur und zunehmender Zeit das Verhältnis Nitril : Karbylamin zugunsten der stabilen Nitrilform. Es werden zahlreiche Versuche angeführt, in denen bei relativ niedriger Temperatur nur Karbylamin-, bei höherer nur Nitrilentwicklung beobachtet werden konnte. Die dazwischenliegenden Temperaturen lieferten beide Formen nebeneinander. Somit steht nach Guillemard eine Umwandlung der labilen Alkylcyanide in die stabilen fest; sie vollzieht sich jedoch nur schwierig und erst bei höherer Temperatur und längerer Versuchsdauer. — Auch bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Kadmiumcyanid ist die geschilderte Abhängigkeit der Ausbeute von der Temperatur und von der Zeit zu beobachten.

Hingegen kann erwartet werden, daß die intramolekulare Umlagerung der beiden möglichen Blausäureformen infolge der größeren Beweglichkeit des Wasserstoffatoms leichter als die Isonitril-Nitrilumwandlung vor sich geht. Nach K. H. Meyer¹⁶ ist jedoch die freie Blausäure ganz oder doch nahezu einheitlich Formonitril und keinesfalls ein Gemisch zweier Isomere mit endlicher Umlagerungsgeschwindigkeit. Die Angaben von Enklaar stehen hiemit in einem gewissen Widerspruch, da ihnen zufolge die freie Blausäure mindestens in zwei verschiedenen Formen besteht. — Somit scheinen die Untersuchungen über die Um-

¹⁴ E. J. Enklaar, Rec. des Trav. chim. d. P. B. 42, 1009, 44, 889.

¹⁵ Guillemard, Ann. de Chim. et de Phys. VIII., 14 (1908), 311.

¹⁶ K. H. Meyer, Berl. Ber. 54, 1709.

wandlungsverhältnisse der Blausäureformen noch nicht endgültig abgeschlossen zu sein.

Aus dieser Gegenüberstellung geht hervor, daß bei der Beurteilung, ob Zyanide Reste der stabilen oder labilen Zyanwasserstoffsäure enthalten, jenen Methoden der Vorzug zu geben ist, die sich auf die Entwicklung der Alkylderivate der beiden isomeren Säuren aus den betreffenden Salzen und nicht auf deren Entbindung im freien Zustande aufbauen. Denn bei einigermaßen rascher Arbeitsweise und niedrig gehaltener Temperatur ist eine innere Umlagerung der Alkylzyanide nicht zu befürchten.

Da ihre Bildung prinzipiell auf zwei Wegen, nämlich vor und nach Abtrennung der Zyanreste aus den Salzen vor sich gehen kann, ist zur Festigung des Strukturbeweises der Zyanide mit Hilfe der daraus entwickelten Alkylderivate noch der Nachweis erforderlich, daß die Zyanogruppen während der Alkylierung im Molekül gebunden bleiben. Somit ist es notwendig, Verbindungen höherer Ordnung zu isolieren, welche aus Zyaniden hervorgegangen sind und die Zyanogruppen in alkylierter Form gebunden enthalten. Gelingt deren Darstellung durch einfache Alkylierung der Zyanide, so kann dies als Beweis gelten, daß die Bildung der Zyanalkyle aus komplexen Salzen in deren Koordinationsraum, also innerkomplex, vor sich geht, worauf bei der Entwicklung von freiem Nitril oder Isonitril aus diesen Verbindungen die Abspaltung der als Liganden gebundenen Alkylzyanide folgt. Sonach ist bei dem Versuch eines Konstitutionsnachweises der Zyanogruppen in komplexen Salzen durch deren Überführung in Alkylderivate die Isolierung der entstehenden nitril- oder karbylaminhaltigen Verbindungen zu erstreben.

Die vorliegende Arbeit stellt sich diese Aufgabe für die Salze der Tri- und Tetrazyanokadmiumsäure. Es gelang die Darstellung mehrerer alkylierter Komplexe der beiden Säuren, welche, der qualitativen Prüfung zufolge, stets Isonitril enthalten. Der qualitative Befund wurde schließlich durch die quantitative Nitril- und Karbylaminbestimmung bestätigt: Diese Komplexe enthalten nur Isonitril.

Gleichzeitig konnte man am Beispiele der Tri- und der Tetrazyanokadmoate das Verhalten von Zyanokomplexen studiert werden, die leicht die Koordinationszahl des Zentralatoms ändern. Sie sind naturgemäß relativ unbeständig und neigen zur Bildung mehrkerniger Verbindungen. Diese Eigenschaft kommt anderen Zyanokomplexen mit geringer Beständigkeit gleichfalls zu¹⁷. Die Gesetze, welche die Kondensation zu mehrkernigen Verbindungen regeln, sind bei allen untersuchten alkylierten oder nicht alkylierten Zyanometallderivaten in gleicher Weise übereinstimmend zu beobachten.

¹⁷ F. Hölzl und F. Viditz, Monatsh. f. Ch. 49, 241; F. Hölzl, Monatsh. f. Ch. 48, 639, 51, 1.

Ebenso konnte an Beispielen gezeigt werden, daß die hydrolytische Spaltung der dargestellten Zyanokomplexe stufenweise vor sich geht.

Das Ausgangsmaterial.

Die Alkylierungen wurden mit Jodmethyl oder Jodäthyl und Silberkadmiumzyanid, sowie mit Dimethylsulfat und Kaliumkadmiumzyanid vorgenommen.

Die Jodalkyle und Dimethylsulfat wurden stets nur nach sorgfältiger Fraktionierung in frisch destilliertem Zustande verwendet.

Das von Merck analysenrein hergestellte Kaliumkadmiumzyanid wurde vor den Versuchen chemisch untersucht und hierin ein Gehalt von 38·19% Kadmium festgestellt. Das Präparat entspricht somit dem Kaliumtetrazyanokadmoat $K_2[Cd(CN)_4]$, wofür sich 38·15% Kadmium berechnen. Diesem Komplex liegt die Koordinationszahl Vier zugrunde.

Laut Literaturangaben¹⁸ fällt aus den Lösungen dieses Salzes auf Zusatz von Silbernitrat Silberkadmiumzyanid aus. Es kann angenommen werden, daß in dieser amorphen Fällung das Silbersalz der Zyanokadmiumsäure $Ag[Cd(CN)_3]$ mit der Koordinationszahl Drei vorliegt. Da hierüber keine Analysen vorzuliegen scheinen¹⁹, mußte eine Herstellungsmethode für das reine Salz gefunden werden.

Die in der Kälte bereitete wässrige Lösung des Tetrazyanokadmoats wurde kalt mit einer konzentrierten Silbernitratlösung versetzt. Es fällt sofort ein weißer, jedoch nicht einheitlicher Niederschlag aus. Dem unten erwähnten Verhalten zufolge scheint er in der Hauptsache aus $Ag_2[Cd(CN)_4]$ und $Ag[Cd(CN)_3]$ zu bestehen.

Der Niederschlag wurde abgenutscht und mit kaltem Wasser bis zum Ausbleiben der Nitratreaktion gewaschen. Hierbei blieb noch kein einheitliches Produkt zurück, denn die in der Kälte ausgeführten Methylierungsversuche mit der getrockneten und feinst pulverisierten Masse führten zu zwei verschiedenen leicht löslichen Körpern, die, mit Lauge erwärmt, Isonitril entwickelten und bei allen Trennungsversuchen hartnäckig nebeneinander auskristallisierten.

Beim Lösen im warmen Wasser hinterläßt die rohe Silberfällung Silberzyanid. Da dieser Körper, wie Guillemard²⁰ zeigte, mit Alkyljodid bei niederer Temperatur nur Isonitril und Silberjodid liefert, kommt er als Verunreinigung oder Beimengung des komplexen Ausgangsmaterials nicht in Betracht, denn es entstehen aus ihm bei der Alkylierung keine festen leicht löslichen Produkte. Es ist vielmehr anzunehmen, daß in der ursprünglichen Silberfällung (mindestens) zwei Komplexe nebeneinander

¹⁸ Rammelsberg, Pogg. Ann. 38, 366.

¹⁹ M. K. Hoffmann, Lexikon der anorg. Verb. I, 1, 886.

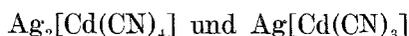
²⁰ Guillemard, Ann. de Chim. et de Phys. VIII., 14, 311.

vorhanden sind, die zu den entsprechenden leichtlöslichen festen Methylderivaten alkyliert werden können.

Die Inhomogenität des Niederschlages kann bei Beschränkung auf die einfachsten Möglichkeiten entweder auf einen intramolekularen Austausch des Zentralatoms gegen das ionogen gebundene Metall oder auf dem Wechsel der Koordinationszahl ein und desselben Metalls beruhen. Im ersten Falle würden die durch die allgemeinen Formeln



versinnbildlichten Salze nebeneinander vorliegen, im zweiten Falle könnte die Ungleichartigkeit der Masse durch die Koexistenz z. B. von



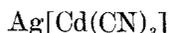
begründet werden.

Das Verhalten des Niederschlages läßt dessen Inhomogenität auf die zweite Ursache zurückführen. Er ist in heißem Wasser einigermaßen löslich und hinterläßt hierbei etwas festes Silbercyanid. Da, wie bereits erwähnt wurde, Silbercyanid nicht als primär in der Fällung vorhandene Beimengung in Betracht kommt, wird der Lösungsvorgang des Silbersalzes von einer Zersetzung begleitet, die durch



ausgedrückt und auf die geringe Komplexfestigkeit des Silber-tetrazyanokadmoats zurückgeführt werden kann. Denn mit der geringeren Beständigkeit ist eine weitergehende Dissoziation des Komplexes in die ihm aufbauenden Verbindungen erster Ordnung verknüpft. $\text{Cd}_n[\text{Ag}(\text{CN})_{2n+1}]$ müßte unter denselben Umständen in $\text{Cd}[\text{Ag}(\text{CN})_3]$ und $(n-1) \text{Cd}(\text{CN})_2$, also unter Abscheidung von Kadmiumcyanid zerfallen, was nicht beobachtet werden konnte. Demnach ist im Fällungsrohprodukt vorherrschend $\text{Ag}[\text{Cd}(\text{CN})_3]$ und $\text{Ag}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$ vorhanden.

Um ein streng einheitliches Ausgangsmaterial zu gewinnen, wurde die Silberfällung längere Zeit bei etwa 60° am Wasserbad mit Wasser behandelt. Das komplexe Salz geht in Lösung, während Silbercyanid hinterbleibt. Es wurde heiß filtriert und die beim Abkühlen ausfallenden flimmernden Kristalle wurden abgenutscht und nochmals in derselben Art behandelt. Nach abermaligem Abfiltrieren des ausgeschiedenen Silbercyanids in der Hitze wurde das aus dem Filtrat auskristallisierende Produkt gesammelt, kalt mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen im Exsikkator analysiert. Es wurden 38·20% Kadmium und 13·97% Stickstoff gefunden, während sich 37·98% Kadmium und 14·09% Stickstoff für AgCdC_3N_3 berechnen. Die ausfallenden weißen Kristalle sind somit Silbertrizyanokadmoat



I

Das reine Salz löst sich etwas in Wasser, ohne hierbei Silbercyanid auszuschleiden. Seine Lösungen färben sich mit Schwefel-

wasserstoff sofort unter Ausscheidung von Silbersulfid schwarzbraun bis schwarz. Ebenso geben sie die anderen üblichen Silberreaktionen.

Dieses Salz wurde nach dem Trocknen feinst zerrieben und bei den Alkylierungsversuchen mit Jodalkyl verwendet.

Die Alkylierung mit Jodmethyl.

Feinst pulverisiertes Silbertrizyanokadmoat wurde mit Jodmethyl in bedeutendem Überschuß versetzt und bei gewöhnlicher Temperatur im Dunkeln geschüttelt. Nach 10 Tagen wurde die gelbe feste Reaktionsmasse von der darüberstehenden klaren Lösung getrennt. Das Filtrat enthält nur äußerst geringe Mengen eines isonitril- und kadmiumhaltigen Produktes gelöst, von dessen näherer Untersuchung in Anbetracht der geringen Ausbeute abgesehen wurde.

A.

Das feste Reaktionsprodukt wurde mit Chloroform extrahiert. Es hinterbleibt dabei Silberjodid. Aus der Lösung wurde nach dem Verdunsten des Lösungsmittels eine gelbbraune amorphe Masse gewonnen, die in Wasser und Alkohol leicht löslich ist. Wiederholtes Umkristallisieren aus wasserhaltigen Methylalkohol führte zur Isolierung der Substanz *A* in Form eines gelblichen kristallinen Körpers.

Dieser Körper zeigt die gleichen Löslichkeitsverhältnisse wie das gelbbraune Rohprodukt. Seine wässrige Lösung reagiert schwach alkalisch. Sie riecht an und für sich und besonders beim Erwärmen mit oder ohne Laugenzusatz stark nach Isonitril.

Das kristalline Produkt wurde über Chlorkalzium bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet und analysiert. Hierbei wurden

Cd 61·22, C 9·84, N 9·60, H 1·78 und O 17·56%

gefunden. Diese Zahlen beinhalten in guter Annäherung das Atomverhältnis

$\text{Cd} : \text{C} : \text{N} : (\text{H}) : \text{O} = 4 : 6 : 5 : (15) : 8.$

Die Bruttoformel $\text{Cd}_4\text{C}_6\text{N}_5\text{H}_{15}\text{O}_8$, für die sich

Cd 61·19, C 9·80, N 9·53, H 2·06 und O 17·42%

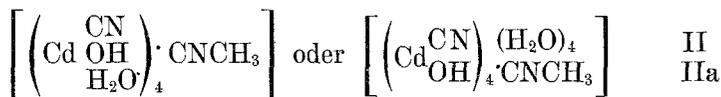
berechnen, spricht für die Anwesenheit von fünf Zyanogruppen, von denen eine methyliert sein kann. Die Elektroneutralität des Moleküls fordert, da der Körper *A* vier zweiwertige Kadmiumatome enthält, außer den vier nicht alkylierten Zyanogruppen noch vier andere negative Reste. Werden als solche Hydroxylgruppen angenommen, so sind in einem Molekül des Komplexes *A* auf Grund seiner Bruttozusammensetzung noch vier Moleküle Wasser enthalten. Am Aufbau eines Moleküls der isolierten Verbindung sind demnach

vier Atome Kadmium,
vier Zyanogruppen,
vier Hydroxylgruppen,

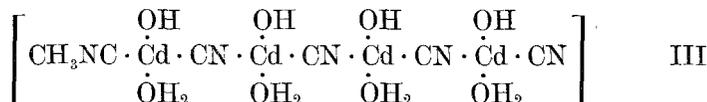
vier Moleküle Wasser und
ein Molekül Nitril oder Karbylamin

beteiligt. Da die Substanz beim trockenen Erhitzen oder auch beim Erwärmen ihrer Lösungen mit oder ohne Laugezusatz einen starken Isonitrilgeruch entwickelt, der, wie spätere Untersuchungen zeigen, nicht von verunreinigenden Beimengungen herrühren kann, ist am Aufbau des Komplexes, wenn dieser nicht mehr als vierkernig ist, ein Molekül Karbylamin und keinesfalls Nitril beteiligt.

Somit kann die angegebene Bruttoformel in

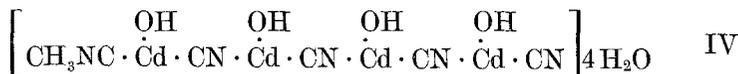


aufgelöst werden. Kadmium kann hierin durchwegs als vierzählig angenommen werden, wie es die gleichbedeutende Konstitutionsformel III ohneweiters erkennen läßt:



Dieses Formelbild besagt unter anderem bei Berücksichtigung der Herstellungsweise des Körpers, daß Kadmium unter bestimmten Bedingungen der Vierzähligkeit zustrebt, denn im Ausgangsmaterial, dem Silbertrizyanokadmoat, liegt die Koordinationszahl Drei vor. Die Tendenz dieses Elementes, in die vierzählige Form überzugehen, läßt sich noch in mehreren Fällen beobachten, was weiter unten besprochen werden soll.

Die Formel II könnte jedoch auch in



aufgelöst werden. Hierin kommt den Kernatomen Kadmium die Koordinationszahl Drei zu. Das Wasser müßte relativ leicht abspaltbar sein. Tatsächlich ergab sich beim scharfen anhaltenden Trocknen im Vakuum über Phosphorpentoxyd ein Gewichtsverlust von 9·43%, der einer Abgabe von vier Molekülen Wasser, für welche sich eine Gewichtsabnahme von 9·81% berechnet, sehr nahe kommt. Wenn die Formel IV zu Recht besteht, so tritt während der Alkylierung und den folgenden Kristallisationen keine Änderung der Koordinationszahl ein.

Allein von der Forderung einer Konstanz der Koordinationszahl während der Reaktion kann abgesehen werden, denn das Ausgangsmaterial und die alkylierten Produkte entstehen unter

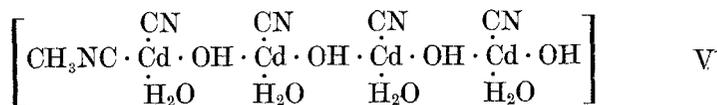
sehr verschiedenen Verhältnissen und enthalten zum Teil ganz ungleichartige Liganden. Die Zähligkeit der Zentralatome in Verbindungen höherer Ordnung ist jedoch häufig von der Art der Begleiter und von den Bildungsbedingungen abhängig. Es kann daher nicht verlangt werden, daß das Ausgangsmaterial und das Reaktionsendprodukt dieselbe Zähligkeit der Zentralatome aufweisen.

Außerdem schreibt die Formel IV den Wassermolekülen keine streng bestimmten Funktionen zu und erklärt vor allem die auffallende Tatsache nicht, daß gerade vier Moleküle Wasser in der vierkernigen Verbindung *A* enthalten sind. Die Gleichzähligkeit der Kernatome und der Wassermoleküle spricht dafür, daß jedes Kadmiumatom unmittelbar ein Molekül Wasser bindet, womit die Koordinationszahl der Kerne mit Vier festgelegt und ein Argument für das Formelbild III erbracht ist.

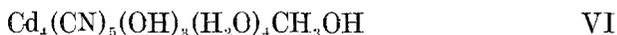
Der Austritt der Aquogruppen aus dem Koordinationsraum beim Aufbewahren der Verbindung über Phosphorpentoxyd hat nichts Ungewöhnliches an sich. Er beweist nur, daß Verbindungen mit vierzähligem Kadmium eine geringe Komplexfestigkeit aufweisen und leicht in Körper mit dreizähligem Zentralatom übergehen. Auf dieses Verhalten kann auch an anderen Stellen, z. B. bei der Darstellung von Silbertrizyanokadmoat aus dem Kaliumtetrycyanokadmoat, hingewiesen werden. Da andererseits die Formel III und die Entstehung des durch sie ausgedrückten Körpers *A* auf einen leichten Übergang von Verbindungen mit dreizähligem Kadmium in solche mit vierzähligem Zentralatom schließen lassen, resultiert für beide Verbindungsreihen eine geringe Stabilität und leichte Umwandelbarkeit ineinander.

Bei der Überprüfung der Formel III ist noch zu erwägen, daß dem Körper *A* eine schwach alkalische Reaktion zukommt, während koordinativ gebundene Aquogruppen den Komplexen häufig saure Eigenschaften verleihen. Sind die betreffenden Aquogruppen, wie dies hier der Fall ist, nur lose gebunden, so daß beim stufenweisen Zerfall als erste Spaltprodukte Wassermoleküle austreten, so kann ihr azidifizierender Einfluß nur ein geringer sein. Überdies enthält der Komplex III noch vier Hydroxogruppen, die ihn zu einer vierwertigen Anhydrobase machen und die Wirkung der Aquoliganden aufheben. Sind die letzteren infolge der geringen Komplexität zum Teil abgespalten, so ergibt sich für die Verbindung *A* aus dem Überwiegen der Hydroxogruppen alkalische Reaktion.

Da diese tatsächlich der isolierten Verbindung in wässriger Lösung zukommt, wurde eine Formulierung mit *ol*-Brücken, wie es die Formel V zeigt, als nicht zutreffend erachtet.



Ebensowenig kann eine Formulierung, nach der sich der Komplex aus den gleichfalls der Bruttoformel $Cd_4C_6N_5H_{15}O_8$ entsprechenden Bausteinen



aufbaut, in Betracht gezogen werden, da hiedurch die Eigenschaft der Verbindung, unter bestimmten Bedingungen Karbylamin zu entwickeln, nicht zum Ausdruck kommt. Bei gleichzeitiger Gegenwart von Wasser- und von Methylalkoholmolekülen vermögen an erster Stelle Aquogruppen in den Komplex einzutreten.

Da der Eintritt von Wasser, wie unten gezeigt wird, mit der Verdrängung einer oder mehrerer alkylierter Zyanogruppen verbunden sein kann, liegt hierin unter Umständen eine Erschwerung des Nachweises, ob die Alkylierung der Zyanokadmiumkomplexe zu Nitril- oder Karbylaminderivaten führt. Deshalb wurde die Methylierung mit Hilfe von Jodmethyl und Silbertrizyanokadmoat unter Anwendung von organischen Lösungs- und Extraktionsmitteln, deren Wassergehalt durch Trocknen und frisches Destillieren weitgehend herabgesetzt worden war, ganz in der oben beschriebenen Weise wiederholt.

Wie der folgende Abschnitt zeigt, gelang es, den Einfluß der Feuchtigkeit zwar nicht ganz auszuschalten, jedoch sehr stark zu verringern und dadurch den Gehalt an Isonitril auf ein Molekül in einer zweikernigen Verbindung zu erhöhen, während der bei Gegenwart geringer Wassermengen hergestellte Körper vierkernig ist und dabei gleichfalls nur ein Molekül Karbylamin gebunden enthält.

B.

Die Methylierung wurde abermals im Dunkeln bei gewöhnlicher Temperatur und mit einem großen Überschuß von Jodmethyl wochenlang fortgesetzt. Das Reaktionshauptprodukt war auch in diesem Falle im hellocker gefärbten festen Bodensatz enthalten. Es wurde daraus durch Extraktion mit Chloroform und durch Umkristallisation aus getrocknetem Methylalkohol als kristalline Masse *B* von gelblichweißer Farbe gewonnen.

Der Körper *B* zeigt qualitativ dieselben Eigenschaften wie die Substanz *A*. Er ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und entwickelt bei trockenem Erhitzen oder beim Erwärmen seiner wässerigen Lösung mit oder ohne Laugezusatz lebhaften Karbylamingeruch. Die Lösung reagiert gegen Lackmus alkalisch.

Die Kriställchen wurden über Phosphorpentoxyd getrocknet und analysiert. Es wurden hiebei

Cd 63.20, C 13.71, N 11.92, H 1.14, O 10.03%

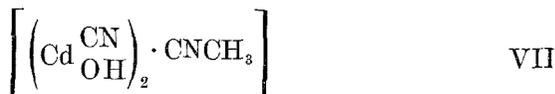
gefunden. Daraus läßt sich das Atomverhältnis



oder die Bruttoformel $\text{Cd}_2\text{C}_4\text{N}_3\text{H}_5\text{O}_2$ ableiten. Für die letztere berechnen sich

Cd 63·25, C 13·65, N 12·00, H 1·44, O 9·56%.

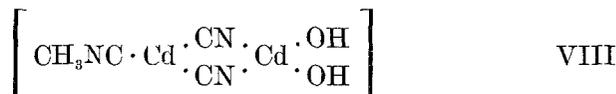
Im Komplex *B* können somit neben den beiden Kadmiumatomen zwei unmethylierte und eine methylierte Zyanogruppe anwesend sein. Zur Wahrung der Elektroneutralität sind noch zwei Hydroxylgruppen einzuführen. Da die komplexe Verbindung *B* unter bestimmten Bedingungen Isonitril abzuspalten vermag, kann die angeführte Bruttoformel fürs erste in



umgeformt werden.

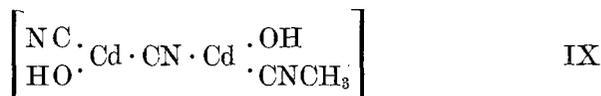
Auf Grund der oben für den Körper *A* angestellten Überlegungen sind bei der Aufstellung von Konstitutionsformeln auch in diesem Falle Zyanodenol-Brücken vorzuziehen. Dies ergibt sich aus der alkalischen Reaktion und der übereinstimmenden Bildungsart aller beobachteten mehrkernigen Zyanoverbindungen, wovon später gesprochen werden soll.

Somit können für die Verbindung *B* zwei Formeln²¹ (VIII und IX) in Betracht gezogen werden. Die Formulierung VIII



enthält eine doppelte Zyanobrücke und ein dreizähliges neben einem vierzähligen Kadmiumatom. Beide Zyanogruppen befinden sich hierin in geschützter Stellung.

Im Formelbild IX sind beide Kernatome durch die gleiche Zähligkeit Drei ausgezeichnet und durch eine einfache Zyanobrücke verbunden. Von den beiden Zyanogruppen kommt also nur eine in geschützter Stellung vor. Da dieser Körper bei der Herstellung nur milden Einflüssen ausgesetzt war, entbehrt die Annahme, daß alle ungeschützten Zyanogruppen abgesprengt wurden und nur geschützte vorhanden sein können, der Berechtigung. Somit kann vielleicht die Gleichzähligkeit der



beiden Kernatome für die an zweiter Stelle angeführte Formel IX als entscheidend angesehen werden.

²¹ Von der Anführung der durch die verschiedene räumliche Lagerung ungleicher Liganden hervorgerufenen Isomeriemöglichkeiten wird, soweit es sich nicht um Brückenbildung handelt, in dieser Mitteilung im allgemeinen Abstand genommen.

Auch die Herstellung dieser Verbindung zeigt wie die Isolierung des Körpers *A* die große Tendenz der alkylierten Zyanokadmiumsäuren in mehrkerniger Form aufzutreten. Diese Eigenschaft kann auf die geringe Stabilität der primär entstehenden einkernigen Alkylierungsprodukte zurückgeführt und mit dem Verhalten anderer wenig komplexfester Verbindungen in Parallele gesetzt werden.

Es ist durchaus wahrscheinlich, daß auch in dieser Verbindung vorübergehend durch Aufnahme einer entsprechenden Zahl von Alkohol- oder Wassermolekülen²² sämtliche Kadmiumatome vierzählig vorliegen. Beim Trocknen über Phosphorpentoxyd werden die lose gebundenen Alkohol- oder Aquoliganden abgespalten, wodurch für die beiden Kernatome wieder die Koordinationszahl Drei hergestellt wird.

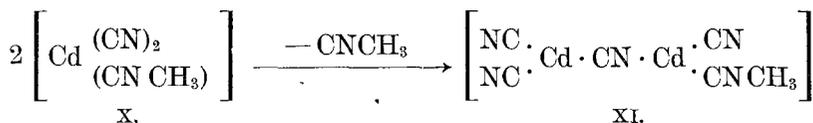
Trotz der Anwendung von trockenen Lösungsmitteln hat, wie das Auftreten von Hydroxogruppen beweist, eine Einwirkung von Feuchtigkeitsspuren aus der Luft oder aus den Lösungsmitteln stattgefunden. Diese Einwirkung ist, wie der folgende Abschnitt erkennen läßt, eine doppelte.

Die Bildung der mehrkernigen Verbindungen.

Die isolierten Alkylderivate der Trizyanokadmiumsäure sind mehrkernig. In dieser Form können sie nicht primär bei der Methylierung entstehen, ihre Bildung kann nur über einfacher gebaute einkernige Zwischenprodukte verlaufen.

So wie der Zerfall der freien und der alkylierten Hexazyanochromisäure auf deren geringen Beständigkeit gegen Wasser beruht und die damit verbundene Kondensation der Spaltprodukte zu mehrkernigen μ -Zyanochromikcomplexen führt²³, entstehen unter der Einwirkung von Wasser auf die wenig komplexen primären Alkylierungsprodukte der Octozyanomolybdän- und Wolframsäuren²⁴ mehrkernige Verbindungen mit Zyanobrücken. Die dort beobachteten Gesetzmäßigkeiten können auf die Umwandlung der primären einkernigen und Bildung der mehrkernigen Alkylierungsprodukte der Trizyanokadmiumsäure angewendet werden.

Die Bildung der Körper *A* und *B* aus Silbertrizyanokadmoat ist notwendig an das Auftreten von Methylisonitrildizyanokadmium (X) als primäres Zwischenprodukt gebunden. Tritt aus



²² Wasser aus den Feuchtigkeitsspuren der Lösungsmittel oder aus dem Wassergehalt der Luft.

²³ F. Hölzl und F. Viditz l. c.

²⁴ F. Hölzl, Monatsh. f. Ch. 48, 639, 51, 1.

zwei Molekülen dieses Körpers ein Molekül Isonitril aus, so führt dies unter den obwaltenden Umständen zur Bildung des mehrkernigen Komplexes XI.

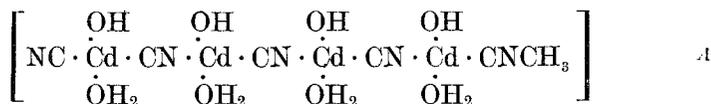
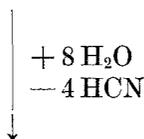
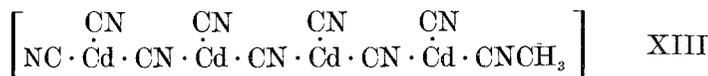
Spaltet XI weiter Isonitril ab, so kann Dizyano-dimethylisonitril-kadmium (XII)



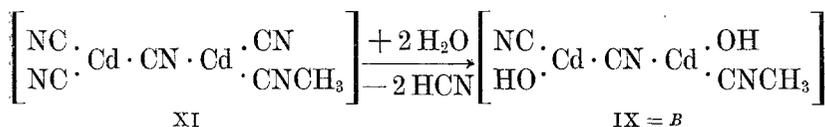
entstehen, das dem einfachen Kadmiumzyanid $\text{Cd}(\text{CN})_2$ isomer ist und offenbar einen schwerlöslichen Körper darstellt. Diese Verbindung ist karbylaminfrei, weshalb der Versuch sie zu isolieren unterblieb. Sie liegt jedoch zweifellos in den unlöslichen Kristallisationsrückständen in beträchtlichem Maße vor.

Hingegen konnte eine andere Körperreihe beobachtet werden, deren Entstehungsmöglichkeiten nur geringere sind: das sind die mehr als zweikernigen Verbindungen. Die Wahrscheinlichkeit, daß die Bildungsbedingungen mehrkerniger Komplexe erfüllt werden, nimmt mit zunehmender Zahl der an der Reaktion beteiligten Moleküle, also auch mit wachsender Anzahl der Kernatome des Endproduktes, ab. Mithin können nur unter besonderen Umständen mehr als zweikernige Verbindungen als Hauptprodukt abgeschieden werden. Das kann der Fall sein, wenn abnorme Löslichkeitsverhältnisse die zweikernigen Verbindungen von der Weiterreaktion ausschließen, wie dies für den durch abermalige Isonitrilabspaltung aus XI entstehenden Körper XII zutrifft.

Tritt aus zwei Molekülen XI nur ein Molekül Karbylamin aus, so kann unter erneuter Aufrichtung einer Zyanobrücke der vierkernige Komplex XIII entstehen, der als unmittelbare Muttersubstanz der Verbindung A anzusehen ist. Die letztere geht hieraus unter der hydrolytischen Wirkung von Wasser durch Umtausch von Zyano- gegen Hydroxogruppen und Aufnahme von Wassermolekülen hervor:



Ebenso ist XI als die Muttersubstanz von B aufzufassen. Dieser Körper entsteht hieraus gleichfalls durch Hydrolyse nach dem Schema:



Wasser wirkt mithin auf die entstehenden Verbindungen durch die Hydratation und durch Hydrolyse ein. Der erste Vorgang leitet die Bildung mehrkerniger Verbindungen ein, der zweite führt zum Ersatz der Zyano- durch Hydroxogruppen.

Den angeschriebenen Formeln ist zugrunde gelegt, daß die Hydrolyse stufenweise verläuft. Beide isolierten Substanzen sind als Produkte der nach der ersten Stufe stehengebliebenen Hydrolyse komplexer Kadmiumzyanide aufzufassen. Denn sie lassen sich beide aus mehreren Molekülen der Verbindung erster Ordnung $\text{Cd}(\text{CN})(\text{OH})$, die auf Grund der Gleichung XIV das Halbhydrolysenprodukt von Zyanokadmium vorstellt,



und Isonitril (und zum Teil auch Wasser) aufbauen. (Formel II a und VII.) Der zweite Zyanrest des Kadmiumzyanides neigt offenbar (auch in ungeschützter Stellung) weniger zur hydrolytischen Abspaltung als der erste; deshalb ließ sich von den beiden Zyanresten aller Kernatome je einer durch Hydroxyl ersetzen, ohne daß hiebei der zweite angegriffen oder abgespalten wurde. Dies trifft (neben den durch Brückenbildung geschützten) auch für die ungeschützten endständigen Zyanogruppen zu (Formel III und IX).

Diese Regelmäßigkeit läßt sich auch bei den Alkylierungsprodukten der Tetrazyanokadmiumsäure beobachten.

Die Alkylierung mit Dimethylsulfat.

Das Ausgangsmaterial der bisher beschriebenen Alkylierungen war Jodmethyl und Silbertrizyanokadmoat. Sie führten zu isonitrilhaltigen Körpern, was in Hinblick auf die Untersuchungen von Enklaar²⁵ als ein unerwartetes Resultat zu bezeichnen ist. Denn nach diesen Arbeiten entstehen aus Ferro- und Kadmiumzyankalium verschiedene Formen der Blausäure, so daß auch bei der Alkylierung der zustehenden Säuren teils karbylamin-, teils nitrilhaltige Körper anfallen sollten. Da Enklaar jedoch eine Lösung, die Kalium- und Kadmiumzyanid, also wohl Kaliumtetrazyanokadmoat enthielt, zu seinen Versuchen verwandte, könnte die hier festgestellte Fähigkeit einer komplexen Zyanokadmiumverbindung, bei der Methylierung karbylaminhaltige Körper zu liefern, als eine spezifische Eigenschaft des Silberkadmiumzyanides oder der Zyanokomplexe mit dreizähligen Kadmium aufgefaßt werden.

²⁵ Enklaar, l. c.

Aus diesem Grunde wurden Versuche unternommen, Alkyl-derivate der Tetra zyanokadmiosäure herzustellen. Hierbei wurde auch nicht von einem Silbersalz, sondern von Kaliumtetrazyanokadmoat und Dimethylsulfat ausgegangen.

Feinst gepulvertes Kaliumtetrazyanokadmoat wurde mit einem großen Überschuß von frisch destilliertem Dimethylsulfat durch acht Tage unter Lichtabschluß geschüttelt. Nach dieser Zeit hatte sich die flüssige Phase rotgelb gefärbt und der feste Bodensatz deutlich wahrnehmbar verändert.

Der feste Rückstand wurde abfiltriert und zunächst das Filtrat untersucht.

C.

Der Dimethylsulfatüberschuß wurde im Vakuum abdestilliert und die nun verbleibende tiefdunkle Masse mit Methylalkohol ausgezogen.

Dieses Produkt entwickelt, mit Lauge behandelt, abermals Isonitril. Mit Bariumchlorid tritt erst nach längerem Kochen mit Salzsäure eine Fällung von Bariumsulfat ein. Der Körper C enthält demnach Methylsulfationen. Er erwies sich als kadmiumhaltig, und so kann angenommen werden, daß ein Produkt vorliegt, das dem bei der Dimethylsulfatmethylierung von Kaliumferrozyanid erhaltenen analog ist, welches gleichfalls in Dimethylsulfat löslich ist und $[\text{Fe}(\text{CNCH}_3)_6](\text{CH}_3\text{SO}_4)_2$ ²⁶ formuliert wurde. Demnach käme ihm die Formel

$[\text{Cd}(\text{CNCH}_3)_4](\text{CH}_3\text{SO}_4)_2$ oder $[\text{Cd}(\text{CNCH}_3)_3](\text{CH}_3\text{SO}_4)_2$ XV, XVI zu.

Es wurde versucht, dieses isonitrilhaltige methylschwefelsaure Kadmiumsals unter möglicher Schonung seines komplexen Kations in das Chlorid zu verwandeln. Der Körper wurde in Methylalkohol gelöst und die Verseifung des Methylsulfatanions durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas und geringem Erwärmen der Lösung erstrebt. Durch Zusatz von Bariumhydroxyd bis zur neutralen Reaktion konnte die frei gemachte Schwefelsäure als Bariumsulfat gefällt und durch Umkristallisieren der Rückstand aus Alkohol, ein isonitril- und kadmiumhaltiger Körper, gewonnen werden, der sich als frei von Methylsulfat erwies. Es wurde aber bei der angegebenen Behandlung des Salzes auch das komplexe Kation stark angegriffen, so daß sich nur eine minimale Ausbeute ergab, von deren näherer Untersuchung Abstand genommen wurde.

D.

Aus dem von überschüssigem Dimethylsulfat befreiten festen Reaktionsprodukt (S. 409) wurde der Körper D durch Extraktion mit absolutem Methylalkohol gewonnen. Hierbei geht stets etwas Kaliummethylsulfat mit in Lösung. Durch frak-

²⁶ F. Hölzl, Monatsh. f. Ch., 48, 71.

tionierte Kristallisation aus Methylalkohol konnte dennoch eine kaliumfreie reine Substanz gewonnen werden.

Sie spaltete bei der Laugebehandlung und ebenso beim Verbrennen Isonitril ab. Da jedoch die Anwesenheit von Karbylamin das gleichzeitige Auftreten von Nitril nicht ausschließt, wurde mit dem Körper *D* eine quantitative Nitril- und Isonitrilbestimmung vorgenommen (S. 415), welche ergab, daß hierin nur Isonitril und kein Nitril enthalten ist.

Die Substanz ist braun gefärbt und in Wasser sehr leicht löslich. Die Lösung reagiert schwach alkalisch.

Der kristalline feste Körper wurde über Phosphorpentoxyd getrocknet und analysiert:

Cd 60.04, C 19.36, N 17.37, H 1.23, O 2.00%.

Aus diesen Werten läßt sich die Bruttoformel $Cd_3C_9N_7H_7O$ aufstellen, für welche sich

Cd 59.49, C 19.05, N 17.31, H 1.24, O 2.91%

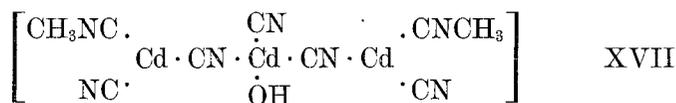
berechnen.

Die Auflösung der Formel ergibt, daß

drei Atome Kadmium,
fünf Zyanogruppen,
zwei Moleküle Isonitril und
eine Hydroxylgruppe

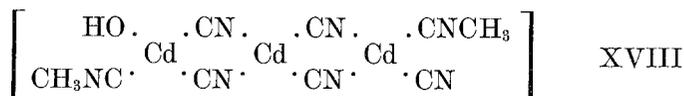
den Komplex aufbauen.

Ihm kann somit eine dreikernige Formel entsprechen, die drei- und vierzähliges Kadmium enthält. Formelbild XVII bringt



eine derartige möglichst symmetrische Anordnung. Allein die Ungleichzähligkeit der einzelnen Kernatome empfiehlt diese Formulierung nicht, obwohl sie gut die Gesetzmäßigkeit der stufenweisen Hydrolyse der mehrwertigen Zyanide erkennen läßt.

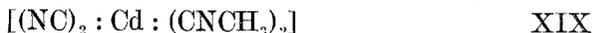
Hingegen stellt XVIII eine Formel mit durchwegs vierzähligen Kadmiumatomen dar. Sie enthält doppelte Zyanobrücken und läßt gleichfalls die Regel der stufenweisen hydrolytischen Abspaltung der Zyanreste beobachten. Sie bringt in



weitgehend symmetrischer Anordnung eine der möglichen isomeren Formelbilder.

Da das Ausgangsmaterial, das Kaliumtetrazyanokadmoat, ein kernig ist, muß die Bildung des dreikernigen Komplexes

XVIII über einkernige Zwischenprodukte vor sich gehen. Als solches ist der Komplex XIX mit vierzähligem Kadmium anzusehen. Unter Abspaltung von Isonitril und Betätigung von



Dizyanobrücken erfolgt die Kondensation zu einer dreikernigen Verbindung der Muttersubstanz des Körpers *D*, aus welcher er durch Hydrolyse und Umtausch einer Zyanogruppe gegen einen Hydroxylrest unmittelbar hervorgeht. Die Bruttoreaktion läßt sich durch das Schema



zum Ausdruck bringen.

Das zu dieser Reaktion notwendige Wasser entstammt den beim Arbeiten nur schwierig völlig ausschließbaren Feuchtigkeitsspuren. In dieser Formulierung könnte zwar die Rolle des Wassers gänzlich ausgeschaltet und die Hydroxogruppe in XVIII durch einen Zyanrest und ein Molekül Isonitril durch Methylalkohol ersetzt werden. Allein dieser isomere Körper würde nur ein Isonitrilmolekül aufweisen, während die quantitative Karbylaminbestimmung deren zwei im dreikernigen Komplex fordert und somit die letzte Annahme ausschließt.

Aus der Formel XVIII kann jedoch herausgelesen werden, daß auch die Hydrolyse an Zyaniden, welche die Zyanreste an mehreren Kernen verteilt tragen, als einheitliche Reaktion ebenso stufenweise und die einzelnen Abspaltungen voneinander abhängig verlaufen, wie dies für die elektrolytische Dissoziation mehrbasischer organischer Säuren zutrifft, deren Hydroxylgruppen sich auf mehrere Kohlenstoffatome verteilen. Die Isolierung solcher halbhydrolysierter Produkte kann nur bei Anwesenheit ganz geringer Wassermengen vor sich gehen und wurde in der Abtrennung des Körpers *D* als eines Repräsentanten dieser Gruppe vollzogen.

Die Reaktion zwischen $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$ und Dimethylsulfat geht bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam vor sich. Der Versuch, die Reaktionsgeschwindigkeit durch mäßiges Erwärmen zu erhöhen, führte zu einem vollständigen Zerfall der entstehenden Komplexe. Die tiefdunkel gefärbte, widerlich nach Isonitril riechende schmierige Reaktionsmasse lohnte keine Reindarstellung.

Um die Reaktion ohne Temperaturerhöhung zu beschleunigen, wurde Wasser zugesetzt. Dieses wirkt zwar auf die Komplexe zerstörend, allein es bringt das Ausgangsmaterial durch seine lösende Wirkung in feinste Verteilung, so daß bei einer entsprechend kurzen Arbeitszeit mit einem gewissen Erfolg gerechnet werden kann. Auch nähern sich durch den Zusatz von Wasser die Versuchsbedingungen den beim Enklaarschen Experiment vorliegenden Verhältnissen, in welchem aus wässriger Lösung die stabile Blausäure entbunden wurde.

E.

Eine gesättigte Lösung von 20 g Kaliumtetrazyanokadmoat wurde mit 100 g Dimethylsulfat versetzt und in der Kälte durch zwei Tage geschüttelt. Nach dieser Zeit wurde die Einwirkung unterbrochen. Die sich im festen Bodensatz ansammelnden Zerfallsprodukte wurden nicht weiter untersucht.

Hingegen wurde aus der darüberstehenden roten Lösung durch Ausschüteln mit Äther ein rotbrauner Körper gewonnen. Beim Verdunsten des Extraktionsmittels scheiden sich harzartige Tropfen aus, die bald erstarren. Sie wurden aus Methylalkohol wiederholt umkristallisiert.

Dieser Körper E entwickelt in Wasser gelöst beim Erwärmen mit Lauge und ebenso beim trockenen Erhitzen Isonitril. Seine Lösung reagiert alkalisch.

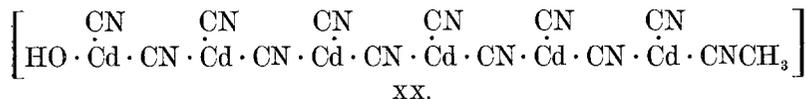
Vor der Analyse wurde die Substanz über Schwefelsäure getrocknet. Es wurden gefunden:

Cd 66·10, C 15·76, N 16·76, H 0·35, O 1·03%. Für die Bruttoformel $\text{Cd}_6\text{C}_{15}\text{N}_{12}\text{H}_4\text{O}$ berechnen sich

Cd 66·20, C 15·36, N 16·51, H 0·39, O 1·54%. Aus dieser Formel ergeben sich für den Aufbau des Komplexes

sechs Atome Kadmium,
elf nichtmethylierte Zyanogruppen,
ein Molekül Isonitril und
eine Hydroxylgruppe.

Mit diesen Bausteinen kann eine Kettenformel aufgestellt werden, in der sämtliche Kadmiumkernatome dreizählig auftreten und durch einfache Zyanobrücken verbunden sind (XX).



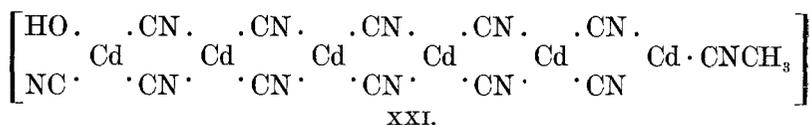
xx.

Diese Verbindung ist in Gegenwart von viel Wasser, und zwar aus einkernigen Komplexen mit vierzähligem Kadmium entstanden. Es wirkt befremdend, daß die Vierzähligkeit nicht durch Aufnahme von Wasser ($6\text{H}_2\text{O}$) erhalten geblieben ist, wie etwa bei der Bildung der Verbindung A die Koordinationszahl des Zentralatoms durch Wasseraufnahme von Drei auf Vier erhöht wurde. Dieses Wasser wurde erst über Phosphorpentoxyd abgegeben, während die vorliegende Substanz bloß über Schwefelsäure getrocknet wurde und sich bereits wasserfrei erwies. Sie zeigt somit keine Neigung, Wasser zu addieren, während die Formel (XX) dem durch sie dargestellten Körper Additionsfähigkeit neuer Liganden zuspricht.

Außerdem sind in ihr sechs Zyanogruppen ungeschützt. Wie die bei der Herstellung der hier angeführten Körper erzielte Erfahrung lehrt, genügen bereits geringe Wassermengen, um eine hydrolytische Abspaltung von Blausäure zu bewirken. Da der Körper E jedoch in Gegenwart reichlicher Wassermengen

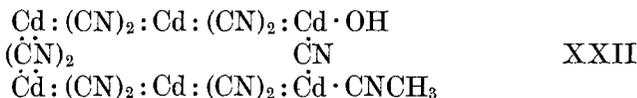
isoliert wurde, erscheint die Annahme von Doppelbrücken, wodurch die meisten Zyanogruppen in geschützte Stellung treten, recht naheliegend. Dies um so mehr, als auch dem Körper *D*, der sich gleichfalls von vierzähligem Kadmium herleitet, solche zugesprochen wurden.

Es läßt sich eine Kettenformel angeben (XXI), in der durchwegs Doppelzyanobrücken auftreten. Nur eine Zyanogruppe



bleibt in ungeschützter Stellung. Fünf Kadmiumatome sind hierin vierzählig und einem kommt die Koordinationszahl Drei zu.

Eine andere Schreibweise beseitigt jedoch auch die Ungleichzähligkeit der sechs Kernatome und bringt gleichzeitig auch den letzten Zyanrest in geschützte Stellung. Das wird durch die Anordnung der einzelnen Atome und Gruppen in einer Ringformel erreicht (XXII).



Soweit die hierin an ein bestimmtes Kernatom gebundenen Liganden gleichartig sind, treten Doppelzyanobrücken auf. Eine einfache Zyanobrücke erscheint nur dort, wo sich verschiedenartige Begleiter um denselben Kern scharen. Alle Kernatome sind vierzählig und somit ist kein Platz zur weiteren Aufnahme neuer Liganden etwa von Aquogruppen vorhanden. — Daß der Hydroxylrest als Hydroxogruppe und nicht als *o*l-Brücke gebunden ist, läßt sich mit der alkalischen Reaktion der wässrigen Lösung dieses Körpers in Einklang bringen.

Welche Konstitutionsformel der Verbindung *E* tatsächlich zukommt, soll hier noch nicht mit Bestimmtheit ausgesagt werden. Spätere Untersuchungen sollen dies entscheiden.

Die Äthylierung.

Zum Zwecke der Feststellung, von welcher Form der Blausäure sich die in den Komplexen gebundenen Zyanogruppen herleiten, ist es von Vorteil, möglichst große Alkylreste an diese anzulagern, denn mit der Größe des eingeführten Radikals und der damit verbundenen Abnahme der Beweglichkeit steigt die Stabilität der gebildeten Alkylcyanide.

Silbertrizyanokadmoat wurde feinst zerrieben und mit einem großen Überschuß von trockenem J o d ä t h y l versetzt und durch

eine Woche bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt. Das Ausgangsmaterial erlitt dabei keine Veränderung. Auch nach dreiwöchigem Stehen bei Sommertemperatur zeigte das Gemisch keine Änderung.

Hierauf wurde die Temperatur etwas erhöht und vorerst während einiger Tage auf etwa 50° gehalten. Auch da blieb eine wahrnehmbare Reaktion aus. Beim Erwärmen am Rückflußkühler trat jedoch an Stelle der erwünschten Reaktion eine Zersetzung des Komplexes selbst ein. Mithin dürfte es unter Anwendung einfacher Mittel nicht möglich sein, diesen Komplex mit Hilfe von Jodäthyl zu alkylieren.

Mit diesen Beobachtungen steht im Einklange, daß auch Guille²⁷ erst bei höheren Temperaturen eine Einwirkung von Jodäthyl, z. B. auf Silberzyanid oder Kadmiumzyanid erzielte. Die geringe Komplexfestigkeit der in Untersuchung stehenden Verbindungen bringt es mit sich, daß bereits eine Zersetzung eintritt, ehe noch oder sobald eine Einwirkung von Äthyljodid stattfindet.

Die quantitative Nitril- und Karbylaminbestimmung.

Die quantitative Bestimmung der beiden isomeren Ester der Blausäure nebeneinander wurde nach den Angaben von Guille²⁸ ausgeführt. Die Trennung der beiden Formen beruht auf ihrem verschiedenen Verhalten gegen sehr verdünnte Schwefelsäure. Diese greift Nitrile in der Kälte praktisch nicht an, während Isonitrile verseift (oder doch chemisch gebunden) werden. Bei der Destillation der beiden Formen geht Nitril mit eventuell vorhandener Blausäure ins Destillat über und kann darin nach Kjeldahl bestimmt werden. Isonitril bleibt im Destillationskolben zurück und kann dort selbst durch starkes Ansäuern und Kochen mit Quecksilber vollständig verseift und nach Zusatz von Ätzlauge als primäres Amin überdestilliert und bestimmt werden.

Im vorliegenden Fall wurde der Körper *D* untersucht. Es enthält also die Probe Zyanogruppen, die durch verdünnte Schwefelsäure als Blausäure frei gemacht werden. Diese geht bei der sauren Destillation mit etwa vorhandenem Nitril in die Vorlage über. Die Kjeldahlisierung des Vorlageinhalts ergab für die Probe einen Gehalt von 10·85% Stickstoff. Dieser entstammt der überdestillierten Blausäure und den eventuell vorhandenen Nitrilen. Die Formel für *D* verlangt allein einen Gehalt von 12·37% Blausäurestickstoff, so daß für einen etwaigen Nitrilstickstoff kein Rest mehr bleibt.

Die Isonitrilbestimmung ergab 5·28% Stickstoff, während die Rechnung bei Annahme von zwei Isonitrilliganden in einem Molekül des Komplexes *D* 4·94% erfordert. Das kleine Plus des

²⁷ Guille²⁷, l. c.

²⁸ Guille²⁸, Ann. de Chim. et de Phys. VIII, 14, 311 ff.

gefundenen Wertes dürfte von vorzeitig verseifeter Blausäure herühren.

Insgesamt sollten 17·31% Stickstoff gefunden werden. Obwohl demnach etwa 1% des Gesamtstickstoffes bei der Bestimmung verloren ging, reichen die Werte vollkommen hin, um eine Entscheidung über den Nitril- oder Karbylamingehalt zu fällen. Es ergibt sich, daß in der untersuchten Substanz nur Karbylamin und kein Nitril vorhanden ist.

Die Analysenresultate werden durch folgende Zusammenstellung veranschaulicht:

	Gesamt-N ₂	Blausäure-N ₂	Nitril-N ₂	Isonitril-N ₂
Gefunden	17·37	—	—	—
„	16·13	10·85	0·0	5·28%
Berechnet	17·31	12·37	0·0	4·94%

Begründung des Ergebnisses.

Die im vorigen Abschnitt beschriebene quantitative Bestimmung bestätigt die weiter oben angeführten qualitativen Resultate: in den alkylierten Zyanokadmiumkomplexen ist nur Karbylamin und kein Nitril vorhanden. Aus den Metallzyanokadmoaten kann bei niedriger Temperatur nur Isonitril entwickelt werden. Sie können also auf Grund der beschriebenen Versuche im gleichen Sinne wie die Ferro- und Kobaltizyanwasserstoffsäure oder die Hexazyanochromiate und die Octozyanomolybdate und Wolframate als Abkömmlinge der Isoblausäure aufgefaßt werden.

Dieses Ergebnis ist nur schwierig mit dem Befunde von Enklaar in Einklang zu bringen, da doch a priori anzunehmen ist, daß die Entbindung von freier Blausäure und die Entwicklung ihrer Alkylderivate aus den Zyanokomplexen analoge und gleichartig verlaufende Vorgänge sind. Dafür spricht die bereits hervorgehobene Analogie und Übereinstimmung der beiden Reaktionen bei Anwendung von Ferrozyanwasserstoffsäure. Dieser Komplex entwickelt nach Enklaar Isoblausäure und gibt bei der Alkylierung isonitrilhaltige Verbindungen. Nur die Zyanokadmiumkomplexe verhalten sich anders. Sie entwickeln die stabile²⁹ Blausäureform und geben trotzdem isonitrilhaltige Alkylierungsprodukte.

Hiefür könnte eine Reihe von Erklärungsversuchen angeführt werden.

Es ist möglich, daß sich die Blausäure auch aus der Kaliumkadmiumzyanidlösung zwar in der labilen Isoform entwickelt, beim Passieren der Lösung oder der Glasrohrleitung aber eine Umwandlung in die stabile Form erleidet. Hiefür könnte ein katalytischer Einfluß der Kadmiumsaldlösung, deren geringe Wasserstoffionkonzentration, des Schwefelwasserstoffgases oder eines anderen Stoffes verantwortlich gemacht werden.

²⁹ Die abweichende Formulierung der möglichen Blausäureformen wurde bereits in der Einleitung dieser Arbeit hervorgehoben, Vgl. *Rec. des trav. chim.* 45, 414.

Allein es ist auch möglich, daß die Entwicklung der freien Blausäure und die Bildung der Alkylzyanide wohl aus komplexfesten Verbindungen ($K_3[Co(CN)_6]$, $K_4[Fe(CN)_6]$ usw.) analog verlaufen, nicht aber, wie dies oben als wahrscheinlich hingestellt wurde, auch aus den stark zersetzlichen Metallzyanokadmoaten. Die Alkylierung kann nach allen Beobachtungen als ein sich im Koordinationsraum vollziehender Prozeß angesehen werden, während bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Zyanosalzlösungen zum Zwecke der Blausäureentwicklung die abdissoziierten, also sich außerhalb des Komplexes befindlichen Kadmiumionen gefällt werden und sich in der Folge die Zyanionen mit den Wasserstoffionen des Schwefelwasserstoffes zu Blausäure vereinigen. Dieser Vorgang geht somit außerhalb des Komplexes vor sich.

Die Bildung freier Blausäure auf Zusatz verdünnter Schwefelsäure zu einer Ferrozyankaliumsalzlösung kann hingegen als im Komplex verlaufend aufgefaßt werden. Das ist der Fall, wenn sich die H-Ionen der zugesetzten Säure im Koordinationsraum mit den Zyanoliganden vereinigen, so daß — primär in der Pseudoform — freie Ferrozyanwasserstoffsäure entsteht. Da die freie Säure weniger beständig als das zugehörige Kaliumsalz ist, zerfällt sie unter Abgabe der im Koordinationsraum, also innerkomplex gebildeten Zyanwasserstoffsäure.

Es ist somit denkbar, daß die Blausäureentwicklung verschieden vor sich geht, je nachdem verdünnte starke Säuren zugesetzt werden oder Schwefelwasserstoff eingeleitet wird, der auf die Atome der bereits zerfallenen Komplexe einwirkt, während die stärkeren Säuren innerkomplexe Vorgänge hervorzurufen imstande sind.

Die vorliegenden Versuche reichen nicht hin, um hierüber endgültig zu entscheiden. Aus diesem Grunde werden die hier beschriebenen Untersuchungen erweitert fortgesetzt. Sie sollen neben weiteren Anhaltspunkten zur Konstitutionsaufklärung der beobachteten Alkylzyanokomplexe auch den Versuch bringen, das abweichende Verhalten der Metallzyanokadmoate näher zu begründen.

Zusammenfassung.

Silbertrizyanokadmoat wurde in analysenreinem Zustand hergestellt und daraus durch Einwirkung von Methyljodid eine Reihe mehrkerniger Methyl derivative der Trizyanokadmiumsäure gewonnen, in denen die einzelnen Kernatome durch einfache Zyanobrücken verbunden sind.

Die Verbindungen entstehen unter dem Einflusse von Wasser durch Kondensation aus primär bei der Alkylierung gebildeten Dizyanomethylisonitrilzinkadmium, die unter teilweiser Abgabe von Isonitril erfolgt.

Außerdem bewirkt Wasser eine hydrolytische Spaltung, die einen Austausch der nicht geschützten Zyanoliganden gegen Hydroxylgruppen herbeiführt. Die Hydrolyse verläuft stufen-

weise und kann mit der elektrolytischen Dissoziation mehrbasischer organischer Säuren verglichen werden. Mehrere der isolierten Verbindungen sind derartig entstandene Halbhydrolysenprodukte.

Diese Verbindungen, deren Zentralatome durch die Koordinationszahl Drei gekennzeichnet sind, zeigen nur eine geringe Beständigkeit. Sie neigen so lange zur Wasseraufnahme, bis in ihnen die Kadmiumatome ihre maximale Zähligkeit Vier erreicht haben. Die Rückverwandlung der hierbei entstehenden Verbindungen in Komplexe mit der Koordinationszahl Drei erfolgt gleichfalls unschwierig. Den drei- und vierzähligen Kadmiumverbindungen kommt mithin eine geringe Stabilität zu, mit der auch nur eine mäßige Komplexität parallel geht.

Bei der Alkylierung von Kaliumtetrazyanokadmoat mittels Dimethylsulfats wurden über Dizyanodimethylisonitril-kadmium drei- und sechskernige Alkylierungsprodukte erhalten, in denen die Kerne durch doppelte Zyanobrücken verbunden sind. Die Zentralatome sind hierin vierzählig.

An diesen Verbindungen konnte keine Neigung zur Aufnahme weiterer Liganden festgestellt werden. Wasser wirkt ansonsten auf sie wie auf die Abkömmlinge der alkylierten Trizyanokadmiumsäure ein. Die Hydrolyse läßt die gleichen Regelmäßigkeiten beobachten.

Da Enklaar aus einer Lösung von Kaliumkadmiumzyanid durch Einleiten von Schwefelwasserstoff die stabile Blausäure in Freiheit setzen konnte, ist der Gehalt der bei den Alkylierungen gewonnenen Verbindungen an Isonitril beachtenswert. Blausäureentwicklung und Alkylierung führen mithin in diesem Fall nicht zu den analogen stabilen oder labilen Zyanderivaten. Hievon kann der Grund in einer rasch erfolgenden Umwandlung der Isoblausäure in die stabile Form liegen, so daß nur die letztere zur Beobachtung gelangt. Diese Erscheinung kann aber unter anderem auch auf einen verschiedenartigen Ablauf der beiden Reaktionen zurückgeführt werden. Schwefelwasserstoff wirkt auf die Zerfallsprodukte der Zyankadmiumkomplexe, also außerkomplex, ein, während sich nach allen bisherigen Beobachtungen die Alkylierungen als innerkomplexe Vorgänge auffassen lassen.

Bereits eingeleitete erweiterte Untersuchungen sollen hierüber eine Entscheidung herbeiführen.

N. S. Während des Druckes dieser Mitteilung ist von K. H. Slotta und K. R. Jacobi³⁰ eine Arbeit über organische Quecksilberbasen und deren Salze erschienen. Im Gegensatz zu Enklaar fanden die beiden Verfasser, daß es einerlei ist, ob zur Darstellung von Alkylquecksilberzyanid gasförmige oder flüssige Blausäure

³⁰ K. H. Slotta und K. R. Jacobi, Journ. f. prakt. Chem. 120, 249 (1929).

verwendet wird und daß die Entwicklung der Säure aus Natriumcyanid oder Kaliumferrocyanid und Schwefelsäure bzw. aus Silber- oder Quecksilbercyanid und Schwefelwasserstoff auf das Endprodukt keinen Einfluß ausübt. Stets entsteht nur ein und dasselbe Alkylquecksilbercyanid, so daß ein Beweis einer zweiten Form der Blausäure in freiem Zustande noch aussteht.

Dieses Ergebnis entscheidet nunmehr im Vereine mit den von K. H. Meyer (l. c.) aufgezeigten Resultaten, daß eine Konstitutionsaufklärung der Zyanide nicht über die Entwicklung freier Blausäure, sondern durch die Herstellung von Zyaniderivaten ohne Loslösung der Zyanogruppen vom Zentralatom zu erfolgen hat. Das ist in der vorliegenden eigenen Arbeit durch die Überführung der koordinativ gebundenen Zyanogruppen in Methylisonitril-Liganden geschehen.

Die Versuche von K. H. Slotta und K. R. Jacobi ersetzen aber auch die von mir geplanten erweiterten Untersuchungen über das auf Grund der Enklaarschen Angaben verschiedenartige Verhalten von Kadmium- und Ferrozyankalium in der Blausäureentwicklung, da durch sie dieser Unterschied aufgehoben wurde. Das gleiche Verhalten der beiden Zyanometallverbindungen bei der Entwicklung freier Blausäure steht im besten Einklange mit den eigenen Versuchsergebnissen, denen zufolge alle bisher untersuchten komplexen Zyanide bei der Alkylierung in isonitril-(RNC-) haltige Komplexe übergehen.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Professor Dr. Anton Skrabal und Herrn Professor Dr. Robert Kremann für die Förderung dieser Arbeit durch Erteilung wertvoller Ratschläge und Hinweise den aufrichtigsten Dank auszusprechen.
