

so läßt sich nicht bezweifeln, dafs wir hier den Repräsentanten zweier wesentlich verschiedenen Körpergruppen gegenüberstehen, und dafs die Glieder der Methyl- und Aethylreihe, welche dem Senföl und dem Sulfoeyanphenyl entsprechen, noch zu entdecken sind. Versuche, mit denen ich eben beschäftigt bin, werden ermitteln, ob sich diese Körper nicht vielleicht durch die Einwirkung des Jodmethyls und Jodäthyls auf das Schwefelcyan Silber erhalten lassen.

Ich will diese Mittheilung nicht schliessen, ohne den Herren Dr. Sell und Dr. Pinner für die eifrige Hülfe zu danken, welche sie mir bei Anstellung der beschriebenen Versuche geleistet haben.

---

Ueber eine neue Reihe von Verbindungen,  
welche mit den Cyanwasserstoffsäure-Aethern  
isomer sind;

von *A. Gautier* \*).

---

In einer früher \*\*) veröffentlichten Mittheilung sagte ich am Schlusse derselben : „ich werde nächstens auch die Resultate meiner Untersuchungen über eine neue Klasse von Körpern mittheilen, welche neue Isomere dieser Aetherarten (des Methyl- und Aethylcyanürs) zu sein scheinen.“ — Verschiedene Umstände, namentlich die äufserst giftigen Eigenschaften dieser neuen Körper, und die Störung meiner Gesundheit durch das anhaltende Arbeiten mit Cyanwasserstoff-

---

\*) Compt. rend. LXV, 468.

\*\*) Compt. rend. vom 26. November 1866; diese Ann. CXLII, 294.

säure, ließen mich einige Zeit mit der Erfüllung des hier gegebenen Versprechens warten. Inzwischen hat Naquet in dem II. Bande seiner *Chimie organique* (p. 421) Folgendes veröffentlicht: „Gautier hat einen sehr bemerkenswerthen Fall von Isomerie entdeckt: das durch die Einwirkung des Silbercyanürs auf das Aethyljodür dargestellte Aethylcyanür ist mit dem bei der Einwirkung des Kaliumcyanürs auf das ätherschwefelsaure Kalium sich bildenden nicht identisch; das erstere verflüchtigt sich bei 82°, hat einen unangenehmen Geruch und verbindet sich in der Kälte augenblicklich mit Chlorwasserstoffsäure, indem es wie das Ammoniak Wärme entwickelt; das letztere siedet bei 98°, hat einen nicht unangenehmen, ätherischen Geruch, wenn es rein ist, und braucht eine gewisse Zeit, um sich mit den Wasserstoffsäuren zu vereinigen; die Verschiedenheiten zwischen diesen beiden isomeren Verbindungen ließen sich vielleicht in der Art erklären, daß man das gewöhnliche Aethylcyanür durch die Formel  $(C_2H_5)^{IV}N$  und Gautier's Cyanverbindung durch die Formel  $\left. \begin{matrix} C^{IV} \\ C_2H_5 \end{matrix} \right\} N$  ausdrückte. (Privatmittheilung.)“

Die neuen Homologe der Cyanwasserstoffsäure, deren Entdeckung A. W. Hofmann \*) vor Kurzem angekündigt hat, scheinen mir, obgleich nach einem verschiedenen Verfahren erhalten, doch mit den von mir angekündigten identisch zu sein. In der That sind der äußerst beschwerliche Geruch, die giftigen Eigenschaften, die Umwandlung zu substituirten Ammoniaken und Amcisensäure bei der Einwirkung von Sauerstoffsäuren sowohl als von Wasserstoffsäuren bei Gegenwart von Wasser, endlich die Eigenschaft, mit Silbercyanür ein Doppelcyanür zu bilden, charakteristisch für die

\*) *Compt. rend.* vom 26. August 1867; diese *Ann.* CXLIV, 114.

von mir in der fetten Reihe erhaltenen Verbindungen und für das von Hofmann jetzt beschriebene Phenylcyanür.

Ich will hier nicht specieller auf die Darstellung derselben eingehen. Es genügt mir zu sagen, dafs, wenn man Methyl- oder Aethyljodür (mit wasserfreiem Aether verdünnt oder nicht) mit gut getrocknetem Silbercyanür erhitzt, gegen 100° hin eine sehr lebhaft Reaction eintritt. Bei dem Versuche mit Methyljodür tritt sie selbst schon gegen 60° ein und ist sie schwierig zu mäfsigen. Man erhält auf diese Art Silberjodür und einen in der Hitze fast flüssigen, in der Kälte krystallinischen Körper, welcher ein Jodocyanür von Silber und Methyl oder Aethyl ist.

Diese, mit Aethyljodür dargestellte Doppelverbindung war bereits von E. Meyer \*) beobachtet worden. Er hatte sogar diese Verbindung der Destillation unterworfen und eine Flüssigkeit aufgesammelt, welche er für ein Gemische von gewöhnlichem Aethylcyanür und Aethylamin hielt, weil er bei Behandlung derselben mit Säuren Salze dieser Basis erhielt.

Die neuen, von mir durch Destillation des Doppelcyanürs von Silber und Methyl oder Aethyl bei 160° erhaltenen Cyanverbindungen der Alkoholradicale entstehen nicht allein unter den eben angegebenen Umständen. Ich habe mich davon überzeugt, dafs sich auch eine ziemlich grofse Menge derselben bei der Einwirkung des Kaliumcyanürs auf Aethyljodür und selbst bei der Destillation des ätherschwefelsauren Kaliums mit Kaliumcyanür bildet; der so beschwerliche Geruch des gewöhnlichen rohen Cyanürs beruht hauptsächlich auf dem Gehalt an dieser isomeren Verbindung. Und weiter noch habe ich mich auch davon überzeugt, dafs bei der Destillation des Doppelcyanürs von Silber und Aethyl eine

---

\*) Journ. f. pract. Chem. LXVII, 147.

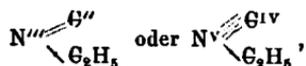
kleine Menge gewöhnlichen, bei  $97,5^{\circ}$  siedenden Propionitrils gebildet wird.

Ich habe bisher nur die neuen Cyanverbindungen des Methyls und des Aethyls erhalten. Es sind diefs ölige Körper, wenig löslich in Wasser, specifisch leichter als dieses, von unerträglichem lauchartigem Geruch und von einer solchen Wirkung auf den Organismus, dafs der Aufenthalt in Localen, wo man damit arbeitet, unerträglich und sehr gefährlich wird. Das neue Methylcyanür siedet gegen  $55^{\circ}$ , das Aethylcyanür gegen  $79^{\circ}$ ; die damit isomeren Verbindungen, das Acetonitril und das Propionitril, siedend bei  $77^{\circ}$  und  $97,5^{\circ}$ . Nach der Destillation des Silber-Doppelcyanürs scheidet man erst durch Stehenlassen die neuen Cyanüre der Alkoholradicale von einem da gebildeten schwärzlichen Harze, dann durch Erkalten auf  $-20^{\circ}$  von einem unterhalb  $0^{\circ}$  krystallinischen Körper, welcher wohl ein polymeres Condensationsproduct der neuen Verbindungen sein könnte.

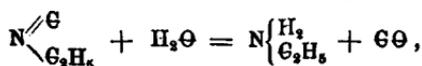
Die von mir in solcher Weise erhaltenen Cyanüre des Methyls und Aethyls wandeln sich bei Einwirkung einer sehr geringen Menge Säure vollständig, unter Bildung von Ameisensäure, zu Methylamin und Aethylamin um.

Die Theorie mußte dazu führen, die Existenz dieser beiden Klassen von Körpern voraussehen zu lassen. Nehmen wir als specielles Beispiel das Aethylcyanür  $C_3H_5N$ . In dem gewöhnlichen Propionitril haben sich der Kohlenstoff des Cyans und der des Aethyls direct vereinigt, das dreiatomige Radical  $C_3H_5$  hat sich gebildet, denn die verschiedenartigsten mächtigsten chemischen Einwirkungen können es nicht auseinander recken. Dieser Körper functionirt wie das Ammoniak, in welchem  $H_3$  durch das dreiatomige Aequivalent  $(C_3H_5)'''$  ersetzt ist; hierauf beruhen die Salze der Nitrile, Chlorwasserstoffsäure-, Bromwasserstoffsäure- u. a. Verbindungen, welche ich beschrieben habe. — Aber man sieht

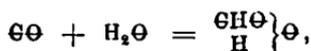
ein, daß der Kohlenstoff des Aethyls auch durch Anlöthung mittelst des Stickstoffs in das Molecul eingehen kann, in welchem Falle die spaltenden Einwirkungen die Gruppe  $\text{NC}_2\text{H}_5$  unberührt lassen, welche wir bis jetzt nur durch die salpetrige Säure auseinander zu bringen wissen; die Formel der neuen isomeren Verbindung wäre also :



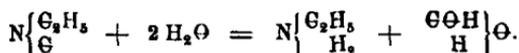
in welchem Falle die auf der Aufnahme von Wasser beruhenden Einwirkungen, die des Kali's z. B. oder noch besser die der Chlorwasserstoffsäure, zunächst geben werden :



und das Kohlenoxyd wird sich, wie man dieß für es weiß, im Entstehungszustand mit dem Wasser zu Ameisensäure vereinigen :

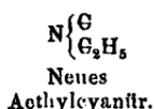
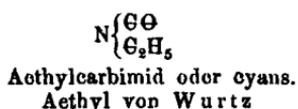


so daß man schliesslich hat :



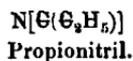
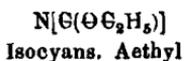
Die giftigen Eigenschaften, die Siedepunkte und die Umwandlung zu Ameisensäure und substituirten Ammoniaken bei Einwirkung der Säuren scheinen diese neuen Körper als die wahren Homologe der Cyanwasserstoffsäure zu characterisiren.

Vom Gesichtspunkte der gegenseitigen Sättigung der Elemente aus betrachtet scheinen die neuen Cyanwasserstoffsäure-Aether ihre Analoga in den Cyansäureäthern zu haben. — Die neuen Cyanüre entsprechen den Carbimiden der Alkoholradicale oder den Cyansäure-Aethern von Wurtz, in welchen der Stickstoff die indirecte Vereinigung des Kohlenstoffatoms des Cyans und der Kohlenstoffatome in dem Alkoholradical vermittelt :



Beide müssen geben, und geben auch, bei Einwirkung wasserentziehender Agentien die Derivate des Restes

$\text{N} \left\{ \begin{array}{l} - \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right.$  . — Im Gegensatze hierzu entsprechen die früher bekannten Cyanüre oder wahren Nitrile den Isocyanensäure-Verbindungen von Cloëz, in welchen der Stickstoff nur mit dem Kohlenstoffatom des Cyans direct vereinigt ist :



Sie können die ein Alkoholradical enthaltenden substituirten Ammoniake nicht mehr hervorbringen.

Falls (wie ich dieß glaube) die neuen, von mir mittelst der Jodüre der Alkoholradicale und Silbercyanür dargestellten Cyanverbindungen mit denjenigen identisch sind, für welche Hofmann jetzt angegeben hat, dafs sie nach einem anderen Verfahren erhalten werden können, so werden, wie ich hoffe, die im Anfange dieser Mittheilung gegebenen Citate mir mein Recht auf die Priorität der Entdeckung dieser Isomeren der Nitrile aus der fetten Reihe wahren.

Diese Versuche sind in Wurtz' Laboratorium ausgeführt worden.

---

## Ueber die neuen Nitrile der Reihe der fetten Säuren ; von *Demselben* \*).

---

Die Isomeren der Nitrile der Reihe der fetten Säuren, deren Auftreten bei der trockenen Destillation der Doppelsalze ich

\*) Compt. rend. LXV, 862.