

87. Friedrich Klages und Karl Mönkemeyer: Über Isonitrilkomplexe, I. Mitteil.: Darstellung und Eigenschaften aromatischer Nickel-tetraisonitrile. Ein chemisches Argument für die Nitrilstruktur der Blausäure*) (vorläufige Mitteilung)).**

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität München.]

(Eingegangen am 21. April 1950.)

Es werden die Darstellung einiger Nickel-tetraarylisonitrile durch Verdrängung der Kohlenoxydreste aus Nickel-tetracarbonyl mittels aromatischer Isonitrile sowie ihre Eigenschaften beschrieben. Die Untersuchung weiterer Verdrängungsreaktionen führte insbesondere zu dem ersten rein chemischen Argument für die Nitrilstruktur der Blausäure.

Die Isonitrile gehören zu den wenigen nicht ionogenen organischen Verbindungen, die am Kohlenstoff ein ungebundenes Elektronenpaar besitzen. Sie lassen infolgedessen ein interessantes komplexchemisches Verhalten erwarten. Doch wurde dieses Gebiet bisher nur wenig bearbeitet. In vorliegender Untersuchung stellten wir uns zunächst die Aufgabe, die bisher noch nicht in der Literatur beschriebenen, den Metallcarbonylen strukturell entsprechenden Metallisonitril-Verbindungen darzustellen und an ihnen den Einfluß der Komplexbildung auf die Reaktionsfähigkeit des Isonitrilmoleküls zu studieren.

I.) Die Darstellung von Nickel-tetraarylisonitrilen.

Da die Isonitrile eine wesentlich stärker ungesättigte Natur aufweisen als das Kohlenoxyd und infolgedessen eine gesteigerte Neigung zur Bildung von Komplexverbindungen erwarten lassen, war zu vermuten, daß die Metallisonitril-Verbindungen nach grundsätzlich den gleichen Verfahren darstellbar sein würden wie die analog konstituierten Metallcarbonyle. Nach Entwicklung einer geeigneten Hochvakuumapparatur, die die Darstellung und Verarbeitung von Isonitrilen ohne wesentliche Geruchsbelästigung gestattete, versuchten wir daher zunächst, die wichtigsten der gebräuchlichen Darstellungsverfahren für Metallcarbonyle, nämlich 1. die direkte Synthese aus Kohlenoxyd und den freien Metallen und 2. die Umsetzung geeigneter Metallverbindungen mit Kohlenoxyd, auf die Gewinnung von Metallisonitrilen zu übertragen. Beide Verfahren führten jedoch nicht zu dem erwarteten Ergebnis.

Bei der Einwirkung von Phenylisonitril auf trockenes Raney-Nickel trat zwar sofort Reaktion ein, und nach Abdestillieren des nicht umgesetzten Isonitrils im Hochvakuum

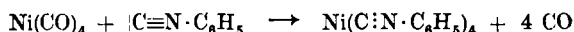
*) Teil der Doktordissertation K. Mönkemeyer, voraussichtlich München 1951.

**) Wie uns erst nach Abschluß dieser Untersuchung bekannt wurde, hat Herr Dr. Bretschneider der ehemaligen I.G. Farbenindustrie bereits im Jahre 1945 in unveröffentlichten Versuchen Nickelisonitril-Verbindungen auf dem hier beschriebenen Wege hergestellt. Ferner wird dieses Arbeitsgebiet, wie wir ebenfalls erst später erfahren haben, seit einigen Monaten unabhängig von uns von Hrn. Prof. Hieber und seiner Schule bearbeitet. Wir veröffentlichen daher schon jetzt unsere bisher erzielten, noch nicht in allen Einzelheiten abgeschlossenen Versuchsergebnisse.

schieden sich neben dunklen Verharzungsprodukten zuweilen einige gelbe Krystalle an den Gefäßwänden ab, die in Chloroform und Benzol löslich waren. Sämtliche Versuche zur Rückgewinnung dieser Krystalle aus den genannten Lösungsmitteln scheiterten jedoch, und es wurden beim Ausfällen mit Petroläther lediglich olivgrüne, amorphe Pulver erhalten, die nur etwa 6% des erwarteten Nickelgehaltes aufwiesen und nicht weiter zerlegt werden konnten. Danach hatte zwar in mäßigem Umfang ein Einbau des Nickels in einen nicht ionogenen, lipophilen Komplex stattgefunden, doch war die Reaktionsfähigkeit des Isonitrils offenbar so groß, daß über die Bildung des Nickel-tetraisonitrils hinaus auch eine Polymerisation eingetreten war.

Zu einem ähnlichen Ergebnis führte die Einwirkung von Phenylisonitril auf eine stark alkalische Suspension von Nickelsulfid oder Nickel-dimethylglyoxim¹⁾. In beiden Fällen trat nach längerem Schütteln eine deutlich wahrnehmbare Verfärbung nach Olivgrün unter mehr oder weniger vollständigem Verschwinden des Isonitrilgeruches ein. Die mit Chloroform extrahierbaren lipophilen Reaktionsprodukte enthielten jedoch ebenfalls zu wenig Nickel (10–30% des für Nickel-tetraphenylisonitril berechneten Wertes) und konnten durch fraktionierte Fällung nicht zerlegt werden.

Auf Grund dieses undurchsichtigen Reaktionsverlaufes, der z.Tl. wahrscheinlich auch auf die in ihrer Bedeutung später erst voll erkannte Labilität der Nickel-tetraisonitrile in flüssiger Phase zurückzuführen ist, wurden die Versuche, die Nickelisonitril-Verbindungen nach einem der Nickelcarbonylbildung analogen Verfahren darzustellen, vorläufig zurückgestellt und eine andersartige Methode in Angriff genommen, die bei der verhältnismäßig leichten Substituierbarkeit der Kohlenoxydreste im Nickelcarbonyl und der großen Neigung der Isonitrile zur Komplexbildung sehr aussichtsreich erschien: die Verdrängung des Kohlenoxyds aus Nickel-tetracarbonyl durch zugesetztes Isonitril. Diese Vermutung hat sich in der Tat bestätigt, und es findet beim Zusammengeben stöchiometrischer Mengen von Phenylisonitril und Nickel-tetracarbonyl bereits bei Zimmertemperatur eine lebhafte Kohlenoxydentwicklung statt, die unter Verdrängung aller vier Kohlenoxydreste und gleichzeitiger Abscheidung der gesuchten Tetraisonitril-Verbindung nahezu quantitativ nach der Gleichung:



verläuft und innerhalb einer knappen Stunde beendet ist.

Das Reaktionsgemisch färbt sich anfangs gelb, später braungelb und wird immer zähflüssiger, bis schließlich nach Entwicklung von etwa 60% der erwarteten Kohlenoxydmenge spontan Krystallisation einsetzt und alles zu einem gelben Krystallkuchen erstarrt. Durch Arbeiten in Äther oder Benzol als Lösungsmittel kann das durch die starke Viskositätserhöhung bedingte Schäumen vermieden und ein etwas reineres Produkt erhalten werden (vergl. die Darstellungsvorschrift S. 507).

In ähnlicher Weise entsteht aus *p*-Äthoxy-phenylisonitril und Nickel-tetracarbonyl das der Phenylverbindung sehr ähnliche Nickel-tetra-*p*-äthoxyphenylisonitril.

II.) Weitere Verdrängungsreaktionen.

Um einen tieferen Einblick in das Wesen dieser Reaktion zu gewinnen, wurde noch eine Reihe weiterer Verdrängungsversuche durchgeführt, die zu den folgenden Ergebnissen führte:

¹⁾ Bezügl. der analogen Darstellung von Nickelcarbonyl vergl. W. Hieber u. R. Brück, Naturwiss. 36, 312 [1949].

1.) Läßt man das Phenylisonitril auf einen Überschuß von Nickel-tetracarbonyl einwirken, so wird neben nicht umgesetztem Nickel-tetracarbonyl ebenfalls nur die einheitliche krystallisierte Tetraisonitril-Verbindung erhalten. Danach nimmt die Reaktion einen etwas anderen Verlauf als die bekannte partielle Verdrängung des Kohlenoxyds durch Pyridin und andere basische Verbindungen sowie auch durch Methylisonitril²⁾, die stets in deutlich erkennbaren Reaktionsstufen vor sich geht und niemals bis zu einer vollständigen Verdrängung aller Kohlenoxydreste durchgeführt werden kann. Die Frage, ob in unserem Fall die Zwischenprodukte mit 1–3 Isonitrilresten pro Nickelatom an sich stabil sind und nur schneller substituiert werden als die reine Carbonyl-Verbindung, oder ob sie spontan zu den reinen Tetraisonitril- und Tetracarbonyl-Verbindungen disproportionieren, konnte noch nicht entschieden werden.

2.) In gleicher Weise wie mit Isonitrilen kann man die Carbonylreste auch durch Cyan-Ionen verdrängen, wenn man Nickel-tetracarbonyl mit festem Kaliumcyanid³⁾ oder einer gesättigten Kaliumcyanidlösung in 60-proz. Methanol (eigene Beobachtung) behandelt. Doch werden hierbei nach Burg und Dayton nicht mehr alle Kohlenoxydreste substituiert.

3.) Auch im Nickel-tetraphenylisonitril läßt sich durch Schütteln einer benzolischen Suspension mit einer wäßrigen Kaliumcyanidlösung ein Teil der Isonitrilreste durch Cyan-Ionen substituieren, wie einerseits aus dem bereits nach wenigen Minuten auftretenden starken Isonitrilgeruch, andererseits aus der deutlichen Orangefärbung der wäßrigen Phase hervorgeht. Die Reaktion bleibt jedoch ziemlich bald stehen, denn auch nach 8-stdg. Schütteln tritt keine weitere Verfärbung der wäßrigen Phase mehr ein, und es kann der größte Teil des eingesetzten Nickel-tetraphenylisonitrils unverändert zurückgewonnen werden. Eine quantitative Bestimmung des Nickelgehaltes der wäßrigen Phase ergab einen nur 5-proz. Umsatz.

4.) Nickel-tetracarbonyl und Acetonitril reagieren nicht miteinander. Die Verdrängung des Kohlenoxyds findet also nur bei Anwendung solcher Blausäure-Derivate statt, die wie die Isonitrile und das Cyan-Ion das ungebundene Elektronenpaar am C-Atom enthalten.

5.) Auch wasserfreie Blausäure konnte mit Nickel-tetracarbonyl bei Zimmertemperatur nicht zur Reaktion gebracht werden, und zwar wurde weder beim direkten Zusammengeben der beiden reinen, nicht miteinander mischbaren Flüssigkeiten, noch in Tetrahydrofuran als Homogenisierungsmittel eine nennenswerte Gasentwicklung beobachtet. Dieses Ergebnis kann bei der Reaktionsfähigkeit sowohl der Isonitrile als auch des Cyan-Ions kaum anders als im Sinne einer Besetzung des ungebundenen Elektronenpaares am Kohlenstoff durch Wasserstoff gedeutet werden. Damit stellt dieser Versuch die erste rein chemische Bestätigung der bisher nur mit Hilfe physikalischer Methoden⁴⁾

²⁾ Nach einer Beobachtung von W. Hieber und Mitarbb.***) führt die Einwirkung von Methylisonitril auf Nickelcarbonyl nur zu einem Ersatz von drei Kohlenoxydresten.

³⁾ A. B. Burg u. J. C. Dayton, Journ. Amer. chem. Soc. **71**, 3233 [1949].

⁴⁾ Vergl. z.B. K. H. Meyer u. H. Hopf, B. **54**, 1708 [1921]; A. Dadiou, B. **64**, 358 [1931]; L. Reichel u. O. Strasser, B. **64**, 1731 [1931]; G. Herzberg, Journ. chem. Physics **8**, 847 [1940].

nachweisbaren Tatsache dar, daß die Blausäure zum weitaus überwiegenden Teil aus der reinen Nitril-Form besteht. Und zwar muß die Konzentration der Isonitril-Form so niedrig sein, daß der Gleichgewichtsdruck des in Freiheit gesetzten Kohlenoxyds 100 Torr nicht überschreitet.

6.) Die Einwirkung von Phenylisonitril auf Eisenpentacarbonyl führt ebenfalls zu einer Kohlenoxydentwicklung, die aber wesentlich langsamer verläuft als beim Nickel-tetracarbonyl und bei Zimmertemperatur erst nach 60 Stdn. den für eine annähernd quantitative Verdrängung des Kohlenoxyds errechneten Endwert erreicht. Durch Erwärmen auf 40–50° konnte die Reaktionsdauer zwar auf 3–4 Stdn. herabgesetzt werden, jedoch auf Kosten der hier nur 75% d.Th. betragenden Kohlenoxydausbeute. Die entstehenden Eisenisonitril-Verbindungen fielen bei beiden Versuchen nur in Form stark verharzter brauner Schmieran, die bisher nicht zur Krystallisation gebracht werden konnten.

III.) Die Eigenschaften der Nickel-tetraarylisonitrile.

Beide Nickelisonitril-Verbindungen zeigen eine stark ausgeprägte Krystallisationsneigung und fallen bei der Darstellung in langen, mehr oder weniger intensiv gelben Nadeln an. Sie verbinden ferner eine verhältnismäßig große Beständigkeit in krystallisiertem Zustand, die die der zugrunde liegenden Isonitrile weit übertrifft, mit einer auffallenden Labilität in allen Lösungsmitteln.

So sind die krystallisierten Substanzen z.B. luftbeständig und können beliebig lange aufbewahrt werden. Ferner zeigen sie im Gegensatz zum Nickel-tetracarbonyl bis 100° keine erkennbare Neigung, die Isonitrilreste unter Regeneration von metallischem Nickel wieder abzuspalten. Dies geht insbesondere daraus hervor, daß beide Substanzen in reinstem Zustand keinen Isonitrilgeruch mehr besitzen und selbst im Hochvakuum beim Versuch einer Molekulardestillation in nur 1 cm Abstand von einer mit flüssiger Luft gekühlten Glaswand beim mehrstündigen Erhitzen auf 100° keine erkennbare Veränderung zeigen.

Erst oberhalb etwa 130° macht sich (auch im Hochvakuum) eine deutliche Neigung zur Zersetzung bemerkbar, die ab 150° insbesondere an der Luft ziemlich rasch und unter Schwarzfärbung vor sich geht. Doch bleiben die Krystalle bei nur kurz dauernder Erwärmung auch bei wesentlich höherer Temperatur noch weitgehend erhalten, so daß man durch jeweils 15 Sekunden langes Eintauchen der Schmelzpunktsröhrchen in das vorerhitzte Schwefelsäurebad die Schmelztemperaturen beider Substanzen, sowie den um nahezu 50° tiefer liegenden Misch-Schmelzpunkt auf etwa $\pm 2^\circ$ reproduzieren kann.

Hinsichtlich ihrer Löslichkeitseigenschaften zeigen beide Isonitrilverbindungen das erwartete hydrophobe und lipophile Verhalten. Z.B. löst sich das besser untersuchte Nickel-tetraphenylisonitril bei Zimmertemperatur in nur etwa der dreifachen Gewichtsmenge Chloroform noch spielend auf. Auch in Pyridin und Schwefelkohlenstoff ist die Löslichkeit bei Zimmertemperatur noch beträchtlich, sinkt aber in Benzol und Aceton bereits auf etwa ein Gewichtsprozent ab. Noch schwerer sind beide Substanzen in Äther und Alkohol löslich, um schließlich von Wasser überhaupt nicht mehr aufgenommen zu werden.

Sämtliche Lösungen der Nickel-tetraarylisonitrile sind unbeständig und erleiden auch bei Zimmertemperatur eine mehr oder weniger rasche spontane

Zersetzung, so daß auch die reinen Substanzen nach nur wenige Stunden langem Stehen (bei höherer Temperatur sogar innerhalb einiger Minuten) sich so weit verändern, daß sie nicht mehr regeneriert werden können. Jede Umkrystallisation ist daher mit großen Schwierigkeiten verbunden und aus heißer Benzol- oder Acetonlösung auch bei raschem Arbeiten nur mit kleinen Substanzmengen möglich. Größere Substanzmengen krystallisiert man besser durch Versetzen der kalt gesättigten Lösungen in einem guten Lösungsmittel mit Äther bis zur Krystallabscheidung um.

Die Zersetzung erfolgt besonders rasch in konzentrierten Lösungen; z. B. färben sich konzentrierte Chloroform-Lösungen bereits innerhalb weniger Minuten dunkel und erstarren innerhalb weniger Stunden zu einem dicken Öl. In Schwefelkohlenstoff lösen sich die Substanzen bereits mit intensiv roter Farbe und zersetzen sich dann innerhalb weniger Stunden ebenfalls unter weitgehender Dunkelfärbung und Erstarrung der Lösung. Doch bedeutet die rote Lösungsfarbe an sich noch keine Zersetzung, da die gelben Krystalle durch sofortiges Wiedereindampfen der frisch bereiteten Lösungen nahezu quantitativ regeneriert werden können. Ein ähnlicher Effekt wurde in einer mit Eisessig versetzten Chloroformlösung beobachtet. Hier bewirkt der Eisessigzusatz einen sofortigen Farbumschlag nach tief dunkel braunrot, doch konnte die Substanz ebenfalls durch sofortiges Wiedereindampfen im Hochvakuum in nur geringfügig verunreinigter Form zurückgewonnen werden.

In den übrigen Lösungsmitteln erfolgt die Zersetzung etwas langsamer. Sie macht sich nach mehrstündigem Stehen insbesondere in einer Dunkelfärbung und Abscheidung brauner Flocken bemerkbar.

Über die bei diesen Zersetzungsreaktionen auftretenden chemischen Vorgänge liegen noch keine positiven Anhaltspunkte vor. Lediglich die auf Grund des eigenartigen Verlaufes der direkten Einwirkung von Isonitril auf Raney-Nickel anfangs aufgetauchte Vermutung, daß es sich um eine nachträgliche Polymerisation abdissoziierter Isonitrilmoleküle an noch unverändertem Nickelisonitril als Katalysator handeln könnte, ließ sich scharf widerlegen, denn Nickel-tetraphenylisonitril ist nach Zusatz von weiterem Phenylisonitril in Lösung nicht unbeständiger als sonst. So entsteht es z. B. bei der oben beschriebenen Bildungsreaktion auch bei einem 100-proz. Isonitrilüberschuß ohne jedes Verharzungsprodukt in nahezu quantitativer Ausbeute und kann aus einer Chloroformlösung auch nach Zusatz der gleichen Gewichtsmenge Isonitril durch Ätherzusatz ohne Schwierigkeit krystallin abgeschieden werden. Nickel-tetraphenylisonitril und Phenylisonitril reagieren also bei normaler Temperatur nicht miteinander.

Abgesehen von der beschriebenen allgemeinen Labilität in flüssiger Phase sind die beiden Nickelisonitrilverbindungen stabil gegen wäßrige und alkoholische Alkalien sowie gegen verdünnte wäßrige Säuren. Dagegen erfolgt rasche Zersetzung durch ätherische Salzsäure, konzentrierte Schwefelsäure und die elementaren Halogene. Die eingehende Untersuchung ihres chemischen Verhaltens behalten wir uns vor.

Beschreibung der Versuche.

1.) Apparat.

Bei der großen Polymerisationsneigung der Isonitrile und der Zersetzungsneigung der Metallcarbonyle erwies es sich als unmöglich, die Versuche mit der üblichen Stockschen Hochvakuumapparatur durchzuführen, da die langen Rohrleitungen zu stark verschmutzten und die Quecksilberventile dauernd verklebten. Bei der von uns verwandten Apparatur wurden daher die einzelnen Teile ausschließlich durch Schiffsche Hähne miteinander verbunden, und sämtliche Kondensationsfallen, graduierten Meßröhrchen (zur Abmessung der eingesetzten Substanzmengen), Reaktions- und z.Tl. auch Vorratsgefäße zwecks leichter Reinigung durch mit Apiezonfett gedichtete Schläufe angeschlossen.

2.) Darstellung und Verarbeitung von Phenylisonitril.

Zur Vermeidung der Geruchsbelästigung wurde das bekannte Verfahren von H. Lindemann und L. Wiegreb⁵⁾ folgendermaßen modifiziert: 100 g Anilin und 160 g fein gepulvertes Natriumhydroxyd werden unter Rückfluß auf etwa 35° erwärmt, durch den Kühler 180 ccm vorgewärmtes Chloroform hinzugefügt und die Reaktion durch Zugabe von 10 ccm Alkohol in Gang gebracht. Nach dem Abklingen der ziemlich heftigen Reaktion erhitzt man noch etwa ½ Stde. auf dem Wasserbad und destilliert dann den größten Teil der Flüssigkeitsmenge i. Vak. in eine mit Eis + Kochsalz gekühlte Vorlage ab. Die Chloroform-Schicht des Destillats enthält die Hauptmenge des Isonitrils und wird, möglichst in geschlossenen Gefäßen, abgelassen, zur Entfernung nicht umgesetzten Anilins mit ½ n HCl ausgeschüttelt, mit Kaliumcarbonat getrocknet und schließlich in einem Schliffkolben an die Hochvakuumapparatur angeschlossen. Die weitere Reinigung erfolgt am besten durch fraktionierte Destillation i. Hochvak. (bzw. unter eigenem Dampfdruck) aus einem 30–50° heißen Wasserbad gegen einen in die Apparatur eingebauten Rückflußkühler (Rückstand etwas nicht umgesetztes Anilin) und fraktionierte Kondensation der den Kühler verlassenden Dämpfe bei –10° (fast reines Isonitril) und –190° (Chloroform). Die so gewonnene Isonitrilfraktion war praktisch rein und konnte zur weiteren Verarbeitung innerhalb der Apparatur an beliebige Stellen destilliert werden.

3.) Phenylisonitril und Raney-Nickel.

Raney-Nickel⁶⁾ wurde unter Alkohol in das Reaktionsgefäß gebracht, der Alkohol i. Hochvak. verdampft und Phenylisonitril unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff aufkondensiert. Nach dem Auftauen trat bald Braunfärbung und im Laufe längerer Zeit Erstarren des Isonitrils unter Polymerisation ein. Aus einem nach 12 Stdn. unterbrochenen Versuch schieden sich nach Abdampfen des nicht umgesetzten Isonitrils in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Vorlage neben braunen Schmierstrahlenförmig angeordnete gelbe Krystalle ab, die nicht isoliert werden konnten, da sie sich einerseits nur zusammen mit den Polymerisationsprodukten in organischen Lösungsmitteln auflösten, andererseits bei Luftzutritt i. Ggw. des stark aktiven Raney-Nickels sofort verglühten. Aus der Benzollösung schied sich beim Zusatz von Petroläther eine olivgrüne amorphe Substanz ab, die einen Nickelgehalt⁷⁾ von 0.76% aufwies.

4.) Phenylisonitril und Nickelsulfid.

Auf eine durch Zusammengeben einer Lösung von 2.8 g krystallisiertem Nickel(II)-sulfat in 10 ccm Wasser, einer mit Schwefelwasserstoff gesätt. Lösung von 1.2 g Kaliumhydroxyd in 5 ccm Wasser und einer Lösung von 1.2 g Kaliumhydroxyd in wenig Wasser gewonnene Nickelsulfid-Emulsion wurden nach Einfrieren in flüssiger Luft i. Hochvak. 2 ccm Phenylisonitril und 2 ccm Chloroform (zur Vermeidung von Klumpenbildung)

⁵⁾ B. 63, 1650 [1930].

⁶⁾ Das für diese Versuche verwandte Raney-Nickel wurde uns von der Firma Degussa-Sieber, Hanau, freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

⁷⁾ Zur Nickelbestimmung wurde die organische Substanz durch viermaliges Abrauchen mit konz. Schwefelsäure zerstört und dann das Nickel in der üblichen Weise mit Dimethylglyoxim in ammoniakalischer Lösung gefällt.

kondensiert, abgeschmolzen, und nach dem Auftauen 12 Stdn. geschüttelt, wobei die anfangs tiefschwarze Farbe langsam in Olivgrün überging. Nach Öffnen des Gefäßes war der Isonitrilgeruch verschwunden. Aus dem abzentrifugierten und getrockneten Niederschlag wurde durch Extraktion mit Chloroform und Trockendampfen im Wasserstrahlvakuum eine nichtkrystallisierende schwarze Substanz mit einem Nickelgehalt von 2.3% erhalten.

5.) Phenylisonitril und Nickel-dimethylglyoxim.

Auf eine Suspension von 1 g Nickel-dimethylglyoxim in 10 ccm 30-proz. Natronlauge wurden wie oben 1.5 ccm Phenylisonitril und 5 ccm Benzol kondensiert, abgeschmolzen und nach dem Auftauen 12 Stdn. geschüttelt; die Farbe schlug nach Olivgrün um. Der Eindampfdruckstand der benzolischen Phase enthielt 4.3% Nickel.

6.) Darstellung von Nickel-tetraphenylisonitril.

In das mit 50 ccm Benzol beschickte und mit flüssigem Stickstoff gekühlte Reaktionsgefäß wurden i. Hochvak. nacheinander 40 ccm Phenylisonitril und 12.5 ccm Nickel-tetracarbonyl⁸⁾ kondensiert und sämtliche Zuleitungen abgeschlossen. Nach dem Auftauen begann bei etwa -10° die Entwicklung eines nicht kondensierbaren Gases, das nach Erreichen des Atmosphärendruckes in einem Gasometer aufgefangen wurde und sich auf Grund seiner Brennbarkeit, Absorbierbarkeit in ammoniakal. Kupfer(I)-chlorid-Lösung und Nichtabsorbierbarkeit in 30-proz. Natronlauge eindeutig als Kohlenoxyd erwies; Ausb. 9 l reduziert = 90% d. Theorie. Rohausb. des aus der Benzollösung krystallisierten, mit wenig Äther gewaschenen Nickel-tetraphenylisonitrils 44 g = 97.5% d. Theorie.

Durch zweimaliges schnelles und verlustreiches Umkrystallisieren aus heißem Aceton (Ausb. jeweils maximal 30%) wurde ein analysenreines Produkt in langen kanariengelben Nadeln gewonnen, das beim raschen Erhitzen (s. oben) bei $202-204^{\circ}$ (korr., Zers.) schmolz und auch unter den Bedingungen der Molekulardestillation bis 100° nicht sublimiert werden konnte.

$C_{28}H_{20}N_4Ni$ (471.1) Ber. C 71.37 H 4.28 N 11.90 Ni 12.45

Gef. C 71.75 H 4.18 N 11.85 Ni 12.40⁷⁾.

Auch andere Reinigungsmöglichkeiten, wie z. B. das Füllen einer möglichst konzentrierten, durch Kieselgur filtrierten Chloroformlösung mit Äther oder einer Pyridinlösung mit Eisessig, führten zu keiner wesentlichen Ausbeuteverbesserung.

Über das Verhalten beim Aufbewahren und Erwärmen sowie gegen Lösungsmittel vergl. im allgemeinen Teil.

7.) Darstellung von Nickel-tetra-*p*-äthoxy-phenylisonitril.

Eine in analoger Weise hergestellte Mischung von 8 g *p*-Äthoxy-phenylisonitril⁹⁾, 1.75 ccm Nickel-tetracarbonyl und 5 ccm Benzol ergab bei einem ähnlichen äußeren Reaktionsbild in ebenfalls nahezu quantitativer Ausbeute 11 g der rohen Nickelverbindung, die sich bei Zimmertemperatur aus der 35-fachen Menge einer Chloroform-Benzol-Mischung (1:10) durch Füllen mit Äther in wesentlich besserer Ausbeute (bis zu 65%) umkrystallisieren ließ. Die reine Substanz krystallisiert in feineren Nadeln als die Phenylverbindung und ist deutlich schwächer gelb gefärbt. Schmp. bei raschem Erhitzen (s. oben) $206-208^{\circ}$ (korr., Zers.).

$C_{36}H_{36}N_4O_4Ni$ (647.3) Ber. C 66.79 H 5.60 N 8.65 Ni 9.07

Gef. C 66.78 H 5.59 N 8.74 Ni 8.95⁷⁾.

Über das Verhalten beim Aufbewahren und Erwärmen sowie gegen Lösungsmittel vergl. im allgemeinen Teil.

8.) Die Einwirkung von wasserfreier Blausäure auf Nickel-tetracarbonyl.

2.5 ccm wasserfreie Blausäure und 2 ccm Nickel-tetracarbonyl wurden unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff in das Reaktionsgefäß kondensiert. Nach dem Auftauen trat keine Mischung der Flüssigkeiten ein, und der Gasdruck stieg, ohne daß eine

⁸⁾ Das für diese Versuche benötigte Nickel-tetracarbonyl und Eisenpentacarbonyl wurde uns von der Bad. Anilin- und Sodafabrik freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

⁹⁾ M. Passerini u. G. Ragni, Gazz. chim. Ital. 64, 909 [1934].

Gasentwicklung an der Phasengrenzfläche zu erkennen war, langsam auf den während 48 Stdn. konstanten Endwert von 554 Torr an. Bei erneutem Einfrieren mit flüssigem Stickstoff blieb ein nicht kondensierbares Restgas von 110 Torr zurück.

In ähnlicher Weise wurden bei einem zweiten Ansatz von 3.8 ccm wasserfreier Blausäure, 3.2 ccm Nickelcarbonyl und 7 ccm Tetrahydrofuran, die sich nach dem Auftauen zu einer homogenen Phase vermischten, schon nach wenigen Stunden völlige Konstanz des Gasdruckes beobachtet und nach 48 Stdn. ein nicht kondensierbares Restgas von 106 Torr erhalten. Diese Gasmenge entspricht in beiden Versuchen unter Mitberücksichtigung der in den nicht gekühlten Apparaturteilen nicht völlig ausgefrorenen Blausäuredämpfe bei einem Gesamtvolumen von 300 ccm einer reduzierten Gasmenge von maximal 50 ccm und damit einem etwa 2-proz. Umsatz.

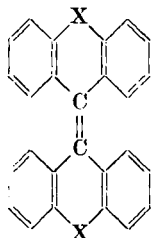
88. Walter Theilacker, Gustav Kortüm und Gerd Friedheim: Zur Frage der Thermochromie; ein Beispiel für eine echte Valenztautomerie.

[Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Tübingen und dem Organisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Hannover.]

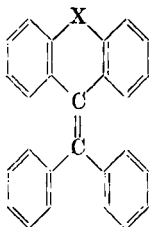
(Eingegangen am 8. Mai 1950.)

Die Thermochromie des Bianthrone und des Dixanthylens wurde spektrographisch im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich untersucht. Beide Stoffe besitzen eine temperaturabhängige Absorptionsbande im sichtbaren Gebiet, deren Intensität mit steigender Temperatur zunimmt. Diese Thermochromie ist reversibel und läßt sich durch ein Gleichgewicht zwischen zwei verschiedenen Formen des absorbierenden Moleküls deuten. Gleichgewichtskonstanten, ihre Temperaturabhängigkeit und Umwandlungswärmen lassen sich aus den Messungen ermitteln. Die verschiedenen möglichen Zustände, um die es sich bei dieser Valenztautomerie handeln könnte, werden diskutiert.

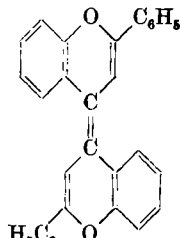
Eine Reihe von ungesättigten Verbindungen zeigt das eigentümliche Verhalten, daß sie beim Erhitzen in festem Zustand bzw. in Lösung intensiv farbig werden. Dieser Vorgang ist umkehrbar, denn beim Abkühlen verschwindet die intensive Farbe wieder und kann durch erneutes Erhitzen wieder hervorgerufen werden. Man bezeichnet diese Erscheinung als „Thermochromie“ und spricht, da es sich in den meisten Fällen um aromatisch substituierte Äthylene handelt, von „thermochromen Äthylenen“¹⁾. Sie entsprechen den folgenden Typen:



I.



II.



III.

X = >CO, >O, >NCH₃, >S.

¹⁾ Siehe dazu W. Schlenk, Ausführliches Lehrbuch der Organischen Chemie (Wien, 1939), Bd. II, S. 625.