

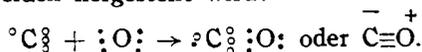
## 246. Hans Lindemann und Ludwig Wiegrebe: Über die Konstitution der Verbindungen mit „zweiwertigem“ Kohlenstoff.

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Braunschweig.]

(Eingegangen am 17. Mai 1930.)

Die Konstitution des Kohlenoxyds ist lange Zeit umstritten gewesen. Die einen erkannten ihm, um das Postulat vom vierwertigen Kohlenstoff nicht zu verletzen, die Formel  $C \equiv O$  mit ebenfalls tetravalentem Sauerstoffatom zu; die anderen verteidigten die Zweiwertigkeit des Sauerstoffs und mußten deshalb mit der Formel  $C=O$  die Wertigkeit zwei auch für das Kohlenstoffatom in Kauf nehmen. „Der C muß in dieser Verbindung also zweiwertig oder O vierwertig sein“, sagt Weigert in seiner zusammenfassenden Abhandlung in Abeggs Handbuch der Chemie<sup>1)</sup>. Die gleichen Möglichkeiten sind für die Isoform der Blausäure ( $C \equiv NH$  bzw.  $C=NH$ ) und die Isonitrile ( $C \equiv N.R$  bzw.  $C=N.R$ ), sowie für die Knallsäure und ihre Derivate ( $C \equiv N.OH$  bzw.  $C=N.OH$ ) gegeben. Die Auffassung all dieser Stoffe als Abkömmlinge des zweiwertigen Kohlenstoffs hat bekanntlich den Sieg davon getragen, seitdem Nef<sup>2)</sup> in eingehenden Untersuchungen den Verlauf der Additionsreaktionen der Isonitrile studierte. Alle Anlagerungen erfolgen — entsprechend dem Schema  $R.NC + X.Y \rightarrow R.N=C \begin{smallmatrix} X \\ \diagdown \\ Y \end{smallmatrix}$  — am Kohlenstoffatom; dieses scheint sich also in ungesättigtem Zustand zu befinden.

Wir wissen heute, daß die chemische Bindung auf einer Betätigung der Valenz-Elektronen beruht. Der Sauerstoff mit der Ordnungszahl 8 besitzt sechs Elektronen auf seiner Außenschale, der Kohlenstoff deren vier. Eine Verbindung  $C \equiv O$  würde also in Elektronen-Formulierung<sup>3)</sup> durch den Ausdruck  $C \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}$ , ein Stoff  $C=O$  durch  $\text{C} \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}$  wiederzugeben sein, wobei die zwischen den Atomen gezeichneten Elektronen die Bindungs-Elektronen vorstellen sollen, also beiden Atomen gemeinsam angehören. In der ersten Formel würde demnach der Kohlenstoff von 8, der Sauerstoff von 10 Außen-Elektronen umgeben sein; in der zweiten besäße der Kohlenstoff 6, der Sauerstoff 8 Elektronen auf der äußeren Schale. Wenn die Bildung chemischer Verbindungen auf dem Bestreben der Elemente beruht, Edelgas-Konfiguration zu erzielen, so würde also weder in einer Verbindung  $C \equiv O$  noch in einem Stoffe  $C=O$  dieser Idealzustand des elektronischen Aufbaus für beide Atome erreicht sein. Langmuir<sup>4)</sup> hat als erster darauf hingewiesen, daß sowohl für den Kohlenstoff als auch für den Sauerstoff vollständige Oktetts entstehen, wenn man die Annahme macht, daß der Sauerstoff ein Elektron an das Kohlenstoffatom abgibt, und daß dann dreifache Atombindung zwischen beiden hergestellt wird:



<sup>1)</sup> III, 2, S. 136 [1909].

<sup>2)</sup> A. 270, 267 [1892], 280, 291 [1894].

<sup>3)</sup> In den nachstehenden Formeln sind der größeren Übersichtlichkeit wegen die Elektronen des Kohlenstoffs durch kleine Kreise o, die des Sauerstoffs durch Punkte wiedergegeben.

<sup>4)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 41, 1543 [1919]; vergl. auch G. N. Lewis, Die Valenz und der Bau der Atome und Moleküle, deutsche Übersetzung von Wagner u. Wolfi, Braunschweig 1927, S. 138.

Nach dieser Auffassung würden also im Kohlenoxyd die beiden Elemente durch drei Covalenzen (Atombindungen) und eine Elektrovalenz (Ionenbindung) miteinander verknüpft sein.

Die Frage, ob in einer flüssigen Verbindung einfache, doppelte oder dreifache Bindung vorliegt, ist im allgemeinen mit Hilfe der Parachor-Bestimmung nach Sugden<sup>5)</sup> sicher zu entscheiden<sup>6)</sup>. Für das Kohlenoxyd versagt dieser Weg, da es in flüssigem Zustand erhebliche Molekularassoziation aufweist. Zwar passen die von Sugden ermittelten Werte<sup>7)</sup> auf die von der Oktett-Theorie verlangte Formulierung besser als auf die älteren Formeln, jedoch sind sie nicht beweisend für jene. Aber eine Reihe anderer Umstände erhärtet die Richtigkeit des Ausdrucks  $\bar{C}\equiv\bar{O}$ .

Wenn das Kohlenoxyd diese Formel tatsächlich besitzt, so würde es in seinem elektronischen Aufbau dem molekularen Stickstoff außerordentlich ähneln:



Für diese Verwandtschaft des Elektronen-Systems beider Verbindungen nun spricht eine Reihe von Tatsachen: 1. Nach Birge und Sponer<sup>8)</sup> sind die Absorptionsspektren von  $N_2$  und CO gleich gebaut; 2. Brüche<sup>9)</sup> kam beim „Abtasten“ beider Moleküle mit langsam bewegten Elektronen zu dem Ergebnis, daß sie gleichartigen Bau der Außenschalen besitzen müssen; denn er erhielt aus beiden Verbindungen übereinstimmende Kurven ihres „Wirkungs-Querschnittes“. 3. Die physikalischen Eigenschaften von CO und  $N_2$  weisen, wie die nachstehende Tabelle<sup>10)</sup> erkennen läßt, eine auffallende Übereinstimmung auf:

	$N_2$	CO
Molekulargewicht .....	28.0	28.0
Dichte der Gase, bez. auf $O_2 = 1$ .....	0.8751	0.8749
Dichte der Flüssigkeit beim Sdp. ....	0.796	0.793
Parachor <sup>7)</sup> .....	60.4	61.6
Kernabstand der beiden Atome <sup>11)</sup> .....	$1.14 \times 10^{-8}$ cm	$1.14 \times 10^{-8}$ cm
Spez. Wärme $C_p$ bei 20° .....	0.250	0.250
Kritischer Druck in Atm. ....	33.5	34.6
Kritische Temperatur absol. ....	127	134
Kritisches Volumen .....	5.17	5.05
Kritisches spez. Gew. in g/ccm .....	0.311	0.311
Siedepunkt .....	-195°	-190°
Schmelzpunkt .....	-210°	-207°

<sup>5)</sup> Journ. chem. Soc. London **125**, 1177 [1924].

<sup>6)</sup> vergl. z. B. Sugden, Reed u. Wilkins, Journ. chem. Soc. London **127**, 1525 [1925]; H. Phillips, ebda. S. 2556; Sugden u. Frieman, ebda. **1928**, 263; Sugden, The Parachor and Valency, London 1929, S. 114 ff.

<sup>7)</sup> S. Sugden, The Parachor and Valency, London 1929, S. 171.

<sup>8)</sup> Physical Rev. **28**, 259 [1926]. <sup>9)</sup> Ann. Physik [4] **83**, 1108 [1927].

<sup>10)</sup> Die Tabelle ist zuerst von Langmuir (Journ. Amer. chem. Soc. **41**, 866 [1919]; Proceed. Nat. Acad. Washington **5**, 252 [1919]) zusammengestellt, später von Brüche (loc. cit.) ergänzt worden.

<sup>11)</sup> G. N. Lewis, Die Valenz u. der Bau der Atome u. Moleküle, deutsche Übersetzung von Wagner u. Wolff, Braunschweig 1927, S. 138.

Wärme-Leitfähigkeit bei $0^{\circ}$ .....	$56 \times 10^{-6}$	$53 \times 10^{-6}$
Innere Reibung bei $0^{\circ}$ .....	$167 \times 10^{-6}$	$165 \times 10^{-6}$
Radiometer-Kurve .....	vollständig	gleichlaufend
Brechungsexponent (für $589 \text{ m}\mu$ ) .....	1.000396	1.000335
Dissoziations- Arbeiten in Volt	neutral .....	11.9
	einfach ionisiert .....	9.8
Ausdehnungskoeffizient bei $760 \text{ mm}$ .....	0.0036637	0.0036667
Löslichkeit für alle Lösungsmittel .....	$L_{\text{CO}}/L_{\text{N}_2} = 1.44 \pm 4\%$	

Diese Tatsache brachte Langmuir<sup>4)</sup> schon im Jahre 1919 mit der Ähnlichkeit des Elektronen-Skeletts beider Moleküle in Verbindung; er bezeichnete derartige Stoffe isoelektronischen Aufbaus als „Isostere“.

Kann man aus diesen Beobachtungen auf übereinstimmenden Bau von CO und  $\text{N}_2$  und damit indirekt auf das Vorhandensein dreifacher Atombindung auch im Kohlenoxyd schließen, so hat uns die Physik in jüngster Zeit Methoden geliefert, um die Anwesenheit der verschiedenen Bindungsarten in einem Molekül auch unmittelbar festzustellen.

Zunächst hat Birge<sup>12)</sup> gezeigt, wie man aus den Spektren einfach gebauter Moleküle ihre Dissoziations-Arbeit ermitteln kann, d. h. diejenige Energie-Menge, die nötig ist, um das Molekül in die Atome zu spalten. Sie steht in engem Zusammenhang mit der Bindungsart<sup>13)</sup>. Die Größe dieser Dissoziationsarbeit des Kohlenoxyds nun ist nach Herzberg<sup>14)</sup> nur mit einer dreifachen, nicht aber mit einer zweifachen Atombindung zwischen C und O vereinbar.

Zu diesem Resultat ist in jüngster Zeit das Ergebnis der Untersuchung des Raman-Spektrums des Gases CO getreten. Nach Dadiou und Kohlrausch<sup>15)</sup> liefern C-, N- und O-Atome bei einfacher Verknüpfung miteinander Raman-Linien im Frequenzbereich  $700-1200 \text{ cm}^{-1}$ , bei Doppelbindung solche in der Gegend von  $1500-1700$  und bei der Dreifachbindung schließlich Linien zwischen etwa  $1900$  und  $2400 \text{ cm}^{-1}$ . Die Prüfung des Raman-Spektrums des Kohlenoxyds nun durch Rasetti<sup>16)</sup> hat eine Frequenz bei  $2155 \text{ cm}^{-1}$  ergeben, die mitten zwischen den zur  $\text{N}:\text{N}$ - ( $2329$ ),  $\text{C}:\text{N}$ - ( $2200$ ) und  $\text{C}:\text{C}$ -Bindung ( $1960$ ) gehörigen Linien liegt. Auch das Raman-Spektrum des Kohlenoxyds weist also auf eine dreifache Atombindung zwischen C und O hin.

Aus all diesen Tatsachen darf man wohl folgern, daß die von der Oktett-Theorie geforderte Formel heute als der beste Ausdruck für das Molekül CO angesehen werden muß.

Was über die Konstitutions-Möglichkeiten beim Kohlenoxyd gesagt ist, kann ohne weiteres auf die Isoblausäure, die Isonitrile und die Knallsäure übertragen werden. Formeln wie (I)  $\text{C}\equiv\text{N}\cdot\text{X}$  oder (II)  $\text{C}=\text{N}\cdot\text{X}$  (für  $\text{X} = \text{H}$ , R oder OH) widersprechen der Oktett-Regel. Ob auch sie,

<sup>12)</sup> Birge u. Sponer, Physical Rev. **28**, 259 [1926]; Transact. Faraday Soc. **25**, 707 [1929].

<sup>13)</sup> vergl. dazu auch die Diskussions-Bemerkung von H. G. Grimm, Transact. Faraday Soc. **25**, 778 [1929].

<sup>14)</sup> Ztschr. Physik **57**, 616 [1929]; Transact. Faraday Soc. **25**, 774 [1929].

<sup>15)</sup> B. **63**, 251 [1930]; Naturwiss. **18**, 154 [1930]. <sup>16)</sup> Nature **123**, 205 [1929].

entsprechend dem Vorschlage von Lewis<sup>17)</sup>, durch das Formelbild (III)  $\overset{-}{\text{C}} \equiv \overset{+}{\text{N}} \cdot \text{X}$  zu ersetzen sind, müßte sich — wenigstens für die Isonitrile — mit Hilfe ihrer Parachor-Werte feststellen lassen.

Voraussetzung ist dabei allerdings, daß die Isonitrile nicht etwa — wie das Kohlenoxyd — in flüssigem Zustand starker Molekular-Assoziation unterworfen sind. Über eine derartige Autokomplexbildung der Isonitrile ist zwar bisher nichts bekannt; doch ist diese Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen, da auch bei den isomeren Nitrilen große Neigung zur Bildung assoziierter Molekeln besteht<sup>18)</sup>. Es war deshalb erwünscht, den Assoziationsgrad der Isonitrile nach einer der bekannten Methoden zu bestimmen. Wir zogen dazu diejenige von Ramsay und Shields<sup>19)</sup> heran, die auf der gesetzmäßigen Abnahme der „molekularen Oberflächen-Energie“ mit steigender Temperatur beruht. Der Ausdruck  $d/dT [\gamma(M/d)^{2/3}] = k$  liefert bei nicht-assozierten Flüssigkeiten einen  $k$ -Wert von etwa 2–2.5 Einheiten<sup>20)</sup> (nach Walden im Mittel 2.12), während man bei assoziierten Substanzen niedrigere Zahlen erhält, — für die Nitrile z. B. nur etwa 1.0–1.7.

Einige Schwierigkeit bereitete die Auswahl der zu der beabsichtigten Prüfung geeigneten Substanz, da die meisten Isonitrile rasch unter starker Verfärbung und Abnahme ihrer Viscosität verharzen. Als Untersuchungsobjekt wurde schließlich das im Versuchsteil näher beschriebene *o*-Anisyl-isonitril ausgewählt, das selbst nach 2-monatigem Stehen nur zum kleineren Teile polymerisiert war und auch nach Lage seines Schmelz- und Siedepunktes als besonders geeignet erschien. Wir bestimmten an einem frisch destillierten Präparat Oberflächenspannung und Dichte bei verschiedenen Temperaturen (Raumtemperatur: 16<sup>o</sup>, Dämpfe siedenden Acetons als Heizbad: 55.5<sup>o</sup>, Alkohol-Dampf: 77.1<sup>o</sup>). Die Dichte wurde pyknometrisch ermittelt, die Oberflächenspannung in einem mit Heizmantel versehenen Capillarimeter nach Cassel gemessen, das die Untersuchung der Substanz bei verschiedenen Temperaturen in kürzester Zeit gestattet. Die beobachteten Zahlen sind in der nachfolgenden Tabelle I mit den aus ihnen berechneten Ramsay-Shields-, „Konstanten“ ( $k$ ) zusammengestellt. Ein Blick auf sie zeigt alsbald, daß die  $k$ -Werte in dem für nicht-assozierte Flüssigkeiten charakteristischen Gebiet liegen.

Tabelle I.

	$t^{\circ}$	$\gamma$	$d_4$	$\gamma \left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$	$k$
I. <i>o</i> -Anisyl-isonitril .....	16.0	42.6	1.082	1052.9	I u. II: 2.46
II. „ .....	55.5	37.89	1.049	955.6	II u. III: 2.16
III. „ .....	77.1	35.6	1.032	909.0	I u. III: 2.36

<sup>17)</sup> loc. cit., S. 139.

<sup>18)</sup> P. Walden, Molekulargrößen von Elektrolyten, Dresden u. Leipzig 1923, S. 57, 63 und 157; dort weitere Literatur-Angaben.

<sup>19)</sup> Ztschr. physikal. Chem. **12**, 433 [1893]; Journ. chem. Soc. London **63**, 1092 [1893].

<sup>20)</sup> S. Sugden, The Parachor and Valency, London 1929, S. 158.

<sup>21)</sup> loc. cit., S. 51.

Danach dürften die Isonitrile Molekular-Assoziation in erheblichem Maße nicht aufweisen. Der die Auswertung der Parachor-Zahlen des Kohlenoxyds beeinträchtigende Umstand fällt also bei ihnen fort.

Zu der Parachor-Bestimmung zogen wir sechs Isonitrile heran, die sämtlich in analysenreinem Zustande verwandt wurden: das Methyl-isonitril<sup>22)</sup>, das Phenyl-isonitril<sup>23)</sup>, das *o*- und *p*-Tolyl-isonitril<sup>24)</sup>, das schon erwähnte *o*-Anisyl-isonitril und die zugehörige *p*-Verbindung<sup>25)</sup>. Von ihnen sind das *p*-Tolyl- und das *p*-Anisyl-Derivat bei Zimmer-Temperatur fest (Schmp. 21° bzw. 33°), die übrigen flüssig. Zur Bestimmung der Oberflächenspannung hat uns auch hier wieder das Capillarimeter von Cassel ausgezeichnete Dienste geleistet; die Messung der Dichte wurde im Pyknometer vorgenommen. Von den beiden bei Raum-Temperatur festen Substanzen konnte die *p*-Tolylverbindung in unterkühltem Zustande bei 20° untersucht werden, während das *p*-Anisyl-Derivat in dem oben erwähnten Heizmantel-Apparat gemessen wurde. Wir fanden folgende Zahlen:

Tabelle 2.

	t°	d <sub>4</sub> <sup>t</sup>	γ dyn/cm	P gef.
Methyl-isonitril .....	19.0	0.752	25.2	122.1
Phenyl-isonitril .....	22.0	0.985	35.4	255.2
<i>o</i> -Tolyl-isonitril .....	17.1	0.975	35.4	292.9
<i>p</i> -Tolyl-isonitril .....	20.0	0.965	35.2	295.5
<i>o</i> -Anisyl-isonitril .....	16.0	1.082	42.6	314.1
<i>p</i> -Anisyl-isonitril .....	38.1	1.053	38.4	314.5

In Tabelle 3 sind die gefundenen Parachor-Werte denjenigen gegenübergestellt, die man für die drei für die Isonitrile erörterten Formeln I—III erwarten muß.

Tabelle 3.

	P gef.	P ber. für Formel		
		III	II	I
Methyl-isonitril .....	122.1	118.4	96.6	143.4
Phenyl-isonitril .....	255.2	252.3	230.5	277.2
<i>o</i> -Tolyl-isonitril .....	292.9	291.3	269.5	316.2
<i>p</i> -Tolyl-isonitril .....	295.5	291.3	269.5	316.2
<i>o</i> -Anisyl-isonitril .....	314.1	311.3	289.5	336.2
<i>p</i> -Anisyl-isonitril .....	314.5	311.3	289.5	336.2

Zur Errechnung dieser „theoretischen“ Daten wurden für die C=N-Doppelbindung und die C≡N-Dreifachbindung die von Sugden<sup>26)</sup> bestimmten Werte verwandt. Für die C≡N-Vierfachbindung ist eine experimentell ermittelte Zahl naturgemäß nicht

<sup>22)</sup> Gautier, Ann. Chim. Phys. [4] 17, 216 [1869]; Nef, A. 280, 292 [1894].

<sup>23)</sup> Nef, A. 270, 274 [1892]. <sup>24)</sup> Nef, A. 270, 309 bzw. 320 [1892].

<sup>25)</sup> vgl. im Versuchsteil.

<sup>26)</sup> Journ. chem. Soc. London 125, 1177ff. [1924], 127, 1525 [1925].

bekannt. Näherungsweise wurde für sie der Wert 69.9 eingesetzt; da der P-Wert der Bindung in C.N gleich 0, in C:N gleich 23.2, in C:N gleich 46.6 ist, dürfte diese Annahme wohl annähernd das Richtige treffen. Sie ist im übrigen nicht von Belang, da die Formel I mit dem chemischen Verhalten der Isonitrile am wenigsten in Einklang steht und schon aus diesem Grunde heute allgemein aufgegeben ist.

Beim Vergleich der Spalten  $P_{\text{gef.}}$  und  $P_{\text{ber.}}$  erkennt man alsbald, daß die gefundenen Werte nur mit der Formel III, nicht aber mit I oder II vereinbar sind. Wie für das Kohlenoxyd, muß also auch für die Isonitrile die von der Oktett-Theorie verlangte Formulierung  $\overset{-}{\text{C}} \equiv \overset{+}{\text{N}} \cdot \text{R}$  als die richtige angesehen werden. Man darf wohl mit einiger Wahrscheinlichkeit annehmen, daß das gleiche dann auch für die Knallsäure gelten wird. Es wäre von großem Interesse festzustellen, ob in Übereinstimmung mit diesem Befund die Isonitrile eine Raman-Frequenz in der Gegend von  $2200 \text{ cm}^{-1}$  aufweisen.

Die neuen Formeln für die Verbindungen, in denen man bisher „zweiwertigen“ Kohlenstoff annahm, scheinen uns dem chemischen Verhalten der Stoffe besser gerecht zu werden als die älteren. Die große Stabilität dieser Verbindungen, das Fehlen jeden radikal-artigen Charakters wird überhaupt erst mit ihnen verständlich. Auch die eingangs erwähnten Additionsreaktionen der Isonitrile, in denen nach Nef das Sättigungsbestreben des „zweiwertigen“ Kohlenstoffs zum Ausdruck kommen soll, erfolgen keineswegs immer besonders leicht. Starke Mineralsäuren zwar und Halogene reagieren heftig mit ihnen; die Anlagerung von Wasser oder von Säurehalogeniden aber geht nur langsam vor sich und bedarf der Wärmezufuhr; die Addition primärer Amine erfolgt sogar erst bei etwa  $200^{\circ}$ . All diese Reaktionen bestehen eben nicht wie diejenigen der freien Radikale in der Ergänzung unvollständiger Elektronen-Schalen zu abgeschlossenen Gebilden, sondern sie sind lediglich Verschiebungen gewisser Elektronen-Anordnungen in andere, unter den Reaktions-Bedingungen stabilere. Wie verhältnismäßig beständig übrigens die Isonitrile selbst sind, geht aus der Tatsache hervor, daß viele ihrer Additionsprodukte sich auffallend leicht — manchmal schon beim Stehen in der Kälte oder bei der Einwirkung kalter Laugen — wieder rückwärts in die Komponenten spalten, aus denen man sie gewinnen kann<sup>27)</sup>.

Ein Wort noch zu den physiologischen Eigenschaften der Isonitrile. Schon Gautier<sup>28)</sup> hat hervorgehoben, daß die reinen Substanzen einen nicht unangenehmen Geruch aufweisen, der aber von einer widerlichen, Brechreiz verursachenden Einwirkung auf den Schlund begleitet ist. Wir können diese Beobachtung durchaus bestätigen. Uns scheint der Geruch der frisch destillierten Stoffe an den der Nitroverbindungen zu erinnern. Besonders auffallend tritt das beim Phenyl-isonitril hervor, das in reinem Zustande in konzentrierter Form dem Nitro-benzol täuschend ähnlich riecht. Vielleicht ist dieser Umstand auf die Übereinstimmung der Elektronen-Anordnung bei Nitroverbindungen und Isonitrilen zurückzuführen:



<sup>27)</sup> Nef, A. **270**, 297, 298, 322 [1892], **280**, 299 [1894].

<sup>28)</sup> Ann. Chim. Phys. [4] **17**, 217, 235 [1869].

## Präparatives.

Das Methyl-isonitril wurde nach der Methode von Gautier<sup>22)</sup> aus Jodmethyl und Silbercyanid hergestellt. Doch empfiehlt sich die von ihm angegebene Reaktions-Temperatur von 120° nach unserer Erfahrung nicht. Wir erhitzten gleiche Gewichtsmengen beider Substanzen im Kölbchen mit Rückflußkühler etwa 3–4 Stdn. bei Wasserbad-Temperatur und sorgten durch ein auf den Kühler gesetztes J-förmig gebogenes Glasrohr mit Quecksilber für einen Überdruck von etwa 0.7 Atm. Dann wurde nach Gautier aufgearbeitet. Die gleiche Erfahrung hat anscheinend auch schon Nef gemacht, denn seine kurz gehaltenen Angaben<sup>22)</sup> weichen von denen Gautiers in ähnlicher Weise wie die unseren ab. Den Sdp. des reinen Methyl-isonitrils fanden wir zu 60°, 760 mm (unkorr.). Der Stoff ist schon bei Zimmer-Temperatur ungemein flüchtig.

Die aromatischen Isonitrile wurden nach der Methode von A. W. Hofmann<sup>29)</sup> aus den primären Aminen mit Chloroform und Alkali bereitet. Wie schon Biddle<sup>30)</sup> hervorgehoben hat, empfiehlt sich die von Hofmann vorgeschriebene große Alkohol-Menge als Lösungsmittel nicht. Doch kommt die Umsetzung, wenn man nach Biddles Vorschlag unter völligem Ausschluß von Alkohol arbeitet, nach unseren Erfahrungen nur schwer in Gang. Leitet man sie aber durch Zugabe kleinerer Alkohol-Mengen ein, so verläuft sie lebhaft und rasch. Wir erhielten etwa 50% d. Th. an reinen Isonitrilen (gegenüber 15–20% nach der Vorschrift Hofmanns). Unsere Arbeitsweise sei am Beispiel der bisher nicht beschriebenen Anisyl-isonitrile geschildert:

1 Mol. pulverisiertes Ätzkali<sup>31)</sup> und  $\frac{1}{4}$  Mol. *o*- (bzw. *p*-)Anisidin werden in einem Rundkolben mit aufgesetztem Rückflußkühler erwärmt. Zu der warmen Mischung gibt man  $\frac{1}{2}$  Mol. Chloroform. Die eintretende schwache Reaktion kommt bald wieder zum Stillstand. Gibt man dann durch den Kühler zu der Reaktionsmasse einige ccm Alkohol, so setzt sogleich stürmische Umsetzung ein. Wenn sie abgeklungen ist, erhitzt man noch  $\frac{1}{2}$  Stde. zum Sieden, saugt dann das ausgeschiedene Kaliumchlorid ab, wäscht mit etwas Chloroform nach, trennt die Chloroform-Lösung im Scheidetrichter von etwas bei der Reaktion gebildetem Wasser, verjagt Chloroform und Alkohol-Reste auf dem Wasserbade, nimmt den öligen Rückstand in etwas Äther auf und wäscht zur Entfernung unveränderten Amins 2-mal mit sehr verd. Salzsäure (etwa  $\frac{1}{2}$ -n.). Dann trocknet man die Äther-Lösung über Ätzkali, verjagt das Lösungsmittel und destilliert den Rückstand im Vakuum. Die von Nef für die Reinigung anderer aromatischer Isonitrile empfohlene Wasserdampf-Destillation muß bei den Anisylverbindungen unterbleiben, da sie bei dieser Operation zum großen Teile verseift werden.

Das *o*-Anisyl-isonitril siedet unter 16 mm Druck bei 112°. Es ist eine farblose Flüssigkeit, die allmählich schwach gelbe Farbe annimmt.

0.1110 g Sbst.: 0.2931 g CO<sub>2</sub>, 0.0518 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>ON. Ber. C 72.18, H 5.26. Gef. C 72.02, H 5.22.

Bei der Wasserdampf-Destillation, schneller beim Erwärmen mit verd. Mineralsäuren, wird es in das bei 86° schmelzende Formyl-Derivat<sup>32)</sup> des *o*-Anisidins umgewandelt.

<sup>22)</sup> A. 144, 114 [1867], 146, 107 [1868].

<sup>29)</sup> A. 310, 6 [1900].

<sup>31)</sup> Wir verwandten das Präparat „Kaliumhydroxyd in Schuppen“.

<sup>32)</sup> Diepolder, B. 32, 3514 [1899].

Das *p*-Anisyl-isonitril siedet unter 14 mm Druck bei 113° und erstarrt leicht zu blaßgelben Krystallen vom Schmp. 33°. Sie lösen sich in allen gebräuchlichen Medien leicht. Durch Abkühlen der bei Zimmer-Temperatur bereiteten Lösung in Benzin (Sdp. 60°) läßt es sich umkrystallisieren.

0.1397 g Subst.: 0.3685 g CO<sub>2</sub>, 0.0660 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>ON. Ber. C 72.18, H 5.26. Gef. C 71.94, H 5.28.

## 247. A. Dadiou und K. W. F. Kohlrausch: Raman-Effekt und Konstitutions-Probleme.

[Aus d. Physikal. Institut d. Techn. Hochschule Graz.]

(Eingegangen am 12. Mai 1930.)

Wir haben in unserem ausführlichen Bericht<sup>1)</sup> an einigen Beispielen zu zeigen versucht, wie sich die Kenntnis der im Raman-Effekt auftretenden sog. „inneren“ Schwingungen gewisser Bindungs-Typen und Atomgruppen, die fast unabhängig vom übrigen Aufbau des Moleküls eine bemerkenswerte Konstanz ihrer Frequenz aufweisen, dazu verwerten läßt, Konstitutions-Probleme der Chemie einer Lösung näherzubringen oder in einfachen Fällen (etwa beim CO-Molekül) vielleicht endgültig zu entscheiden. Zu dieser speziellen, von theoretischen Voraussetzungen über den Schwingungs-Mechanismus fast freien Verwertung der Aussagen des Raman-Spektrums liefern wir heute einige weitere Beiträge, die sich auf den spektroskopischen Nachweis der Keto- und Enolform im Acetessigeste, auf die Konstitution der Blausäure und auf den Aufbau von Substanzen mit konjugierter Doppelbindung beziehen.

Die Schlußfolgerungen sind basiert: a) auf der Aufnahme des Streuspektrums der betreffenden Substanz und der Ausmessung mit dem Meß-Mikroskop; b) auf der rechnerischen Ermittlung der Raman-Frequenzen durch „Zuordnung“ der verschobenen Streulinien zu passend gewählten primären Erregerlinien; c) auf dem Vergleich des so erhaltenen Raman-Spektrums der in Frage stehenden Substanz mit den Spektren von Substanzen bekannter Konstitution. Wir haben darauf verwiesen, daß der in Punkt b nötige Zuordnungsvorgang nicht immer zweifelsfrei durchzuführen ist; daher halten wir es zur Ermöglichung von Kontrolle und Kritik für notwendig das zugrunde liegende Zahlenmaterial und den Zuordnungsvorgang in extenso mitzuteilen.

In den folgenden Zahlen-Tabellen bedeuten:  $\nu_1'$  die in cm<sup>-1</sup> gemessene Frequenz der Streulinie; J ihre geschätzte relative Intensität; ein zugesetztes b bedeutet „breit“, ein d „doppelt“. Unter der Spalte „Zuordnung“ ist angegeben, wie diese Linie entstanden gedacht ist, d. h. von welcher, zur Abkürzung mit Buchstaben bezeichneten Quecksilberlinie die Streulinie erregt wurde. In  $\nu_1' = x - \nu'$  ist dann  $\nu'$  die gesuchte Raman-Frequenz. Die Mittelwerte der so erhaltenen  $\nu'$  sind am Fuße jeder Tabelle zusammengestellt;  $\nu'$  in Klammern bedeutet, daß diese Verschiebung nur einmal im Streuspektrum vorkommt. Die Frequenzen der erregenden Quecksilberlinien — als primäre Lichtquelle wurde die Hg-Dampflampe verwendet — enthält Tabelle 1; die intensivsten von ihnen sind mit \* bezeichnet. Bezüglich der verwendeten Apparatur sei auf den oben zitierten Bericht verwiesen.

<sup>1)</sup> A. Dadiou, K. W. F. Kohlrausch, B. 63, 251 [1930].