

17. Friedrich Klages und Karl Mönkemeyer*): Über Isonitrilkomplexe, II. Mittell.): Darstellung und Eigenschaften einiger Isonitrilkomplexe des Nickels, Kupfers, Silbers und Quecksilbers (Z. Tl. mitbearbeitet von Rudolf Heinle***)**

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität München]
(Eingegangen am 12. November 1951)

Es wurden eine Reihe von Isonitrilkomplexen des Nickels, Kupfer(I)-phenylacetylenids, Kupfer(I)-chlorids, Kupfer(I)-cyanids, Silbernitrats und Quecksilber(II)-chlorids hergestellt und die z. Tl. neuartigen Reaktionen des organischen Molekülteiles untersucht.

Neben den in der I. Mittell.***) beschriebenen Nickel-tetraisonitril-Verbindungen wurden auch einige Isonitrilkomplexe der Nachbarlemente in den Kreis der Betrachtungen mit einbezogen und versucht, erste Anhaltspunkte über die Beeinflussung der Reaktionsfähigkeit des Isonitrilmoleküls durch die Komplexbildung aufzufinden.

1.) Komplexverbindungen vom Nickel-tetraisonitril-Typus

Ein definiertes Reaktionsprodukt der Isonitrilkomponente eines Nickel-tetraarylisonitrils erhielten wir bei mehrtägigem Stehenlassen der Pyridin-Mutterlauge von der Umkristallisation des Nickel-tetra-*p*-toluisonitrils, das wegen der leichteren Handhabung des verhältnismäßig beständigen *p*-Toluisonitrils an Stelle des früher beschriebenen Nickel-tetra-phenylisonitrils den Versuchen zugrunde gelegt wurde, an der Luft. Hierbei schieden sich in stets reproduzierbarer Weise am Boden des Gefäßes mehrere mm lange Nadeln einer hervorragend kristallisierten blaugrünen Substanz ab, die wir auf Grund des ähnlichen Nickelgehaltes anfangs für einen neutralen Triisonitril-pyridin-nickel-Komplex gehalten hatten. Eine genauere Untersuchung ergab jedoch, daß diese Substanz

1.) nicht umkristallisierbar ist, sondern beim Wiederauflösen in heißem Pyridin zerstört wird,

2.) beim Zusatz von Alkohol sofort zerfällt und unter Zurücklassung von nahezu 20 Gew.% (etwa 0.4 Mol. pro Nickel-Atom) Di-*p*-tolylharnstoff in Lösung geht,

3.) beim Zusatz von wäßriger Salzsäure unter Aufbrausen annähernd 1.5 Mol. Kohlendioxyd pro Nickel-Atom entwickelt, wobei sich auch in diesem Fall etwa die oben angegebene Menge an Di-*p*-tolylharnstoff abscheidet, und daß schließlich

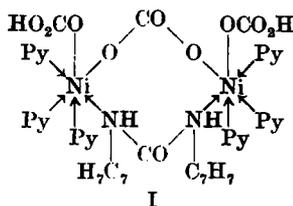
4.) die bei der Salzsäureeinwirkung entstehende Lösung direkt mit Dimethylglyoxim fällbare Nickel(II)-Ionen und — nach Zusatz von Natronlauge — durch Äther extrahierbares Pyridin enthält.

*) Doktordissertat. K. Mönkemeyer, München 1951.

***) I. Mittell.: B. 83, 501 [1950].

***) Doktordissertat. R. Heinle, voraussichtl. München 1952.

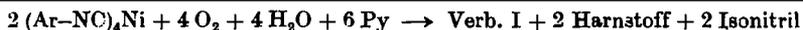
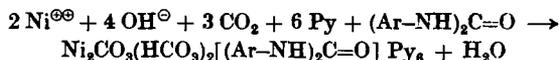
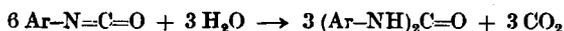
Danach scheint ein Pyridin-ditolyharnstoff-Komplex eines Dinickeltricarbonats (Nickel-sesquicarbonats) vorzuliegen, der auf Grund der Analysendaten die Zusammensetzung $C_{48}H_{48}O_{10}N_8Ni_2$ – bzw. aufgelöst: $Ni_2CO_3(HCO_3)_2$ (Ditolyharnstoff) Py_6 – aufweist und dem man infolgedessen die auch durch direkte Synthese aus den Komponenten¹⁾ bestätigte Struktur eines Dicarbonato-hexapyridin- μ -carbonato- μ -di-*p*-tolyharnstoff-dinickel-Komplexes (I) zuerteilen muß.



Die Verbindung I ist danach kein direktes Umwandlungsprodukt des Nickel-tetra-*p*-toluisonitrils, sondern wir müssen uns seine Bildung etwa in der Weise vorstellen, daß dieses zunächst einen vollständigen oxydativen Abbau in Nickel(II)-Ionen und Arylisocyanat erfahren hat, das dann sekundär mit dem unter den Ver-

suchsbedingungen stets gegenwärtigen Wasser in der bekannten Weise in Kohlendioxyd und Di-*p*-tolyharnstoff zerfällt, und daß schließlich erst tertiär aus diesen Spaltstücken der beschriebene Komplex synthetisiert wird.

Man würde auf diese Weise schon bei Oxydation von nur 3 der 4 Isonitrilgruppen zu einer für die Synthese von I ausreichenden Ditolyharnstoff- und Kohlendioxydmenge kommen:



Ob darüber hinaus auch der vierte Isonitrilrest zum Isocyanat oxydiert wird, entzieht sich vorläufig unserer Kenntnis.

Die nachträgliche Bildung der Komplexverbindung I aus den Spaltstücken des Nickel-tetraarylisonitrils macht gleichzeitig ihre mangelnde Umkristallisierbarkeit verständlich; denn es ist anzunehmen, daß der Komplex in Lösung zumindest teilweise wieder zerfällt, und daß dann die zu seiner Bildung erforderliche optimale Konzentration der Bildungspartner nicht mehr vorhanden ist.

Für das Problem der Beeinflussung der Reaktionsfähigkeit des Isonitrilmoleküls durch die Komplexbildung bedeutet dieser Befund, daß das sonst gegenüber Luftsauerstoff stabile Isonitril in diesem speziellen Fall durch die Komplexbildung autoxydabel geworden ist, und das legt wiederum die Vermutung nahe, daß die in der I. Mitteil. beschriebene Unbeständigkeit der Nickel-tetraarylisonitrile in Lösungsmitteln jeder Art ebenfalls auf einen derartigen Autoxydationseffekt zurückzuführen ist. Diese Hypothese hat sich vollauf bestätigt, denn bei der Herstellung der Lösungen unter Luftausschluß i. Hochvak. ist das Nickel-tetra-*p*-toluisonitril in zahlreichen indifferenten Lösungsmitteln, wie z. B. Pyridin, Dimethylanilin, Amylalkohol, Essigester, Dioxan, Benzol und auch Chlorbenzol monatelang unzersetzt haltbar.

¹⁾ Vergl. die nachstehende Abhandlung (B. 85, 123 [1952]).

Damit ist weiterhin bewiesen, daß die Komplexbildung hier (und soweit bekannt auch bei allen anderen Metall-isonitril-Komplexen) eine Stabilisierung des Isonitril-Moleküls gegen Polymerisations-Reaktionen bewirkt, also mit einer Desaktivierung der dreifachen Bindung einhergeht, und das bedeutet wiederum für den Mechanismus der Autoxydations-Reaktion, daß hierbei das Isonitril-Molekül wahrscheinlich nicht an der dreifachen Bindung, sondern, wie auch andere metallorganische Verbindungen, an der Metall-Kohlenstoff-Bindung angegriffen wird.

Neben den beschriebenen indifferenten Lösungsmitteln wurden auch einige Lösungsmittel aufgefunden, die mit den Nickel-tetraisonitrilen reagieren. Hierher gehören im Gegensatz zum Chlorbenzol insbesondere alle aliphatischen Halogenverbindungen und Schwefelkohlenstoff. Beispielsweise setzte in Chloroform auch bei der Herstellung der Lösung i. Hochvak. innerhalb 15 bis 30 Min. Verfärbung ein, und nach 8 Tagen konnten aus der entstandenen völlig undurchsichtigen, bei Konzentrationen über 10% stark viscosen Lösung mit Wasser Nickel(II)- und Chlor-Ionen im angenäherten Verhältnis 1 : 2 ausgeschüttelt werden. Das komplex gebundene Nickel vermag also zumindest 1 Chloratom aus dem Lösungsmittel reduktiv herauszuspalten, ein Vorgang, den W. Hieber²⁾ auch bei den Metallcarbonylen beobachtet hat.

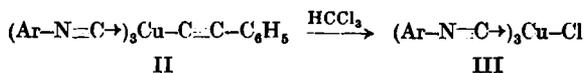
Über das Schicksal des zurückbleibenden Rumpfes des Chloroform-Moleküls läßt sich nur aussagen, daß er wahrscheinlich in eine schwer flüchtige Verbindung eingebaut wird, denn der Eindampfdruckstand der durch erschöpfendes Ausschütteln mit Wasser von ionogenem Chlor befreiten Chloroformlösung enthält auch nach dem praktisch vollständigen Abdampfen des Lösungsmittels i. Hochvak. bei 100° gegen eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle noch nahezu 10% Chlor. Doch konnte hier ebensowenig ein definiertes Reaktionsprodukt gefaßt werden wie bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff, der mit dem in ihm gelösten Nickel-tetraisonitril — wahrscheinlich unter Ausbildung stabiler Nickelschwefelbindungen — ein in allen Lösungsmitteln unlösliches schwarzes Reaktionsprodukt undefinierter Zusammensetzung bildet, das — ebenfalls nach Abdestillation aller flüchtigen Reaktionspartner i. Hochvak. bei 100° gegen eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle — noch etwa 10% Schwefel enthält.

Als Beispiel einer weiteren Substanz vom Nickel-tetraisonitril-Typus wurde das Phenylacetylenido-tri-*p*-toluisonitril-kupfer (II) untersucht, das auf Grund seiner Isosterie mit den Nickel-tetraarylonitrilen (Ersatz des Nickels durch Kupfer mit einer um eins höheren und eines der Isonitril-N-Atome durch Kohlenstoff mit einer um eins niedrigeren Ordnungszahl) interessante Eigenschaften erwarten ließ. Seine Herstellung gelang durch direkte Addition des Isonitrils an Kupfer(I)-phenylacetylenid in pyridin-ätherischer Suspension bei -10°. Es ist im Gegensatz zu den Nickelverbindungen eine farblose, ebenfalls in organischen Lösungsmitteln lösliche, sehr labile Substanz, die beispielsweise bereits nach mehrstündigem Stehen an der Luft klebrig wird und sich unter Dunkelfärbung und Aufblähen zersetzt.

Infolge seiner Unsymmetrie neigt es zu Reaktionen, bei denen entweder der Phenylacetylen-Rest oder die Isonitril-Moleküle abgespalten werden. Ersteres tritt bei der Einwirkung von Chloroform ein, das bei Zimmertemperatur

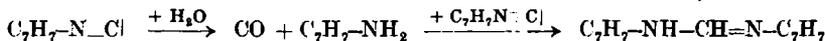
²⁾ W. Hieber u. A. Wirsching, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 245, 42 [1940].

bereits innerhalb 15 Sek. eine vollständige Substitution des Phenylacetylen-Restes durch Chlor unter Bildung des im nächsten Abschnitt beschriebenen Chloro-tri-*p*-toluisonitril-kupfers (III) bewirkt:



Eine Abspaltung der Isonitril-Moleküle unter Regeneration des Kupfer(I)-phenylacetylenids findet bereits beim Auswaschen der Verbindung mit viel absolutem Äther bei Zimmertemperatur statt.

Wesentlich interessanter ist eine zweite, ebenfalls unter Regeneration des Kupfer(I)-phenylacetylenids verlaufende Reaktion, bei der gleichzeitig eine Hydrolyse der Isonitril-Moleküle stattfindet. Behandelt man die Verbindung II z.B. mit wäßrigem Pyridin, so geht sie bereits dicht oberhalb 0° unter Kohlenoxyd-Entwicklung in Lösung. Aus dieser Lösung wird einerseits durch Äther unverändertes Kupfer(I)-phenylacetylenid ausgefällt, andererseits scheidet sich nach dessen Entfernung durch Salzsäurezusatz Di-*p*-tolyl-formamidin-hydrochlorid ab. Da pro Mol. Isonitril nur je ½ Mol. Kohlenoxyd und Di-*p*-tolyl-formamidin entstehen, muß eine Hydrolyse des Isonitrils mit anschließender sofortiger Anlagerung des entstandenen *p*-Toluidins an ein zweites Isonitril-Molekül im Sinne der folgenden Gleichung stattgefunden haben:



Dieser Reaktionsverlauf stimmt vollständig mit der von M. Passerini bei der Einwirkung von feuchten Carbonsäuren³⁾ oder Hydroxylamin-hydrochlorid in feuchtem Aceton⁴⁾ auf Phenylisonitril beobachteten Isonitril-Zersetzung überein. Es ist hier also einer der seltenen Fälle verwirklicht, in denen die Bildung eines Schwermetall-Komplexes ($\text{Me}-\text{C}\equiv\overset{\ominus}{\text{N}}-\text{Ar}$) und die in Gegenwart der Säuren als Primär-Reaktion anzunehmende Protonenanlagerung (zu $\text{H}-\text{C}\equiv\overset{\oplus}{\text{N}}-\text{Ar}$) das Isonitril-Molekül zu einer gleichartigen Reaktion aktivieren.

Um die Frage zu klären, ob das in obiger Gleichung als Zwischenprodukt angenommene *p*-Toluidin tatsächlich frei auftritt und gewissermaßen in einer Konkurrenzreaktion gleichzeitig mit dem Wasser das Isonitril angreift, wurde die Verbindung II in einem Parallelversuch mit einer Lösung von *p*-Toluidin in trockenem Pyridin versetzt. Hierbei trat jedoch keine erkennbare Reaktion ein, und es wurde bei späterem Wasserzusatz das gleiche Volumen an Kohlenoxyd entwickelt, wie ohne Toluidinzusatz zu erwarten gewesen wäre. Die Kohlenoxyd-Entwicklung und Formamidin-Bildung müssen also enger miteinander gekoppelt sein, als es auf Grund der angegebenen Gleichung zum Ausdruck kommt.

Da die Bildung des Phenylacetylenido-triisonitril-kupfers in ähnlichen Lösungsmitteln erfolgt wie seine spätere Zersetzung, ist es möglich, beide Reaktionen auch in einer einzigen Stufe im Sinne einer durch Kupferphenylacetylenid katalysierten Isonitril-Hydrolyse durchzuführen. Beispielsweise be-

³⁾ Gazz. chim. Ital. 52, 250 [1922].

⁴⁾ Gazz. chim. Ital. 57, 432 [1927].

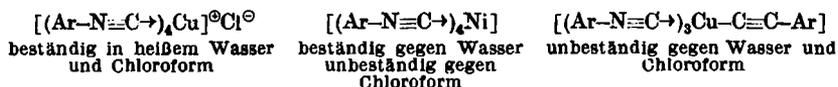
gint eine Lösung des sonst verhältnismäßig hydrolysenbeständigen *p*-Toluisonitrils in wäßrigem Pyridin nach Zusatz von wenig festem Kupfer(I)-phenylacetylenid sofort Kohlenoxyd zu entwickeln.

2. Isonitrilkomplexe des Kupfer(I)-chlorids

Bei den Versuchen zur Darstellung des Phenylacetylenido-tri-toluisonitril-kupfers wurde zufällig ein Isonitrilkomplex des Kupfer(I)-chlorids erhalten. Im Verlaufe der Aufklärung der zu seiner Bildung führenden Reaktion gelang es, sämtliche möglichen Komplexverbindungen des Kupfer(I)-chlorids mit 1 bis 4 komplex gebundenen Phenyl- und z. Tl. auch *p*-Toluisonitril-Molekülen darzustellen.

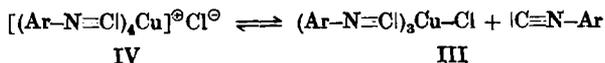
Am leichtesten entstehen die Tetraarylisonitril-kupfer-chloride (IV) der Struktur $[(Ar-N\equiv C\rightarrow)_4Cu]^{\oplus}Cl^{\ominus}$, die bei Zusatz einer alkoholischen Lösung des betreffenden Isonitrils zu einer ammoniakalischen Kupfer(I)-chlorid-Lösung sofort unter Aufnahme von 6 (Phenylisonitril) bzw. 1 Mol. Kristallwasser (*p*-Toluisonitril) in Form langer seidiger Nadeln auskristallisieren. Sie lassen sich aus heißem Wasser umkristallisieren und zeigen in Wasser die erwartete elektrische Leitfähigkeit, so daß die angenommene Konstitution gesichert erscheint.

In den Kationen dieser Tetraarylisonitril-kupfer(I)-chloride liegt eine weitere Gruppe von Molekülarten vor, die mit den Nickel-tetraarylisonitrilen und den Phenylacetylenido-triisonitril-kupfer-Verbindungen isoster bzw. isoelektronisch sind:



Wie die Beständigkeitsverhältnisse zeigen, sind sie von den angeführten drei Verbindungstypen am stabilsten. Doch haften die Isonitrilreste auch hier am Kupfer weniger fest als am Nickel, denn die Komplexsalze riechen auch in reinem Zustand noch stark nach Isonitril und werden beim längeren Kochen ihrer wäßrigen Lösungen infolge der Flüchtigkeit des im Gleichgewicht abgespaltenen Isonitrils mit den Wasserdämpfen bis zur Stufe des Chloro-di-*p*-toluisonitril-kupfers (V, s. u.) abgebaut.

Besonders interessant ist das Verhalten der Verbindungen in Chloroform als Lösungsmittel, das mit ihnen nicht mehr in Reaktion zu treten vermag. Hier beobachtet man eine Art Verdrängungsgleichgewicht zwischen den Chlorionen und einem der komplex gebundenen Isonitril-Moleküle im Sinne der folgenden Gleichung:



Die Gleichgewichtseinstellung kommt insbesondere darin zum Ausdruck, daß man aus der Chloroformlösung sowohl die in Gegenwart von Wasser stabile Verbindung IV (z. B. durch Fällen mit feuchtem Äther) als auch die in organischen Lösungsmitteln stabile Verbindung III (durch Fällen mit trockenem Äther) zur Abscheidung bringen kann.

Von den Chloro-triarylisonitril-kupfer-Verbindungen (III) konnten ebenfalls sowohl der Phenyl- als auch der *p*-Toluisonitril-Komplex hergestellt werden. Dieser wurde bereits als Umsetzungsprodukt der Phenylacetylenido-Verbindung mit Chloroform kurz erwähnt, doch stellt man beide präparativ am besten auf dem soeben beschriebenen Weg aus den Tetraisonitril-Verbindungen des Typus IV dar. Sie sind nicht mehr ionogen aufgebaut und dementsprechend nicht mehr in Wasser, sondern nur noch in organischen Lösungsmitteln wie in Chloroform, Alkohol, Pyridin sowie wenig in Äther löslich. Die Chloroformlösung ist durchaus beständig, offenbar, weil das Kupfer keine Neigung zeigt, mehr als ein Chlor-Atom in direkter Bindung aufzunehmen. An Reaktionen wurde beobachtet:

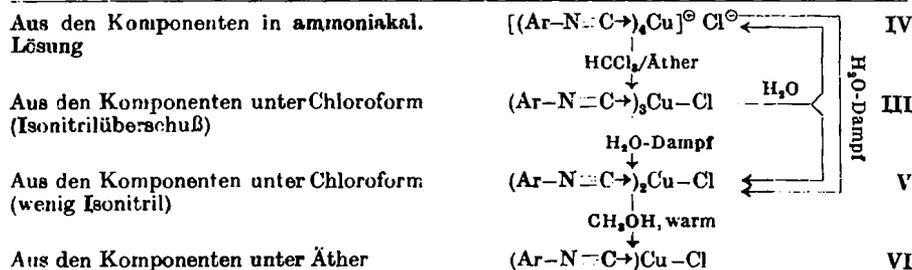
1.) Beim Kochen der *p*-Tolu-Verbindung in 96-proz. Alkohol entsteht unter Aufnahme von einem Mol. Alkohol eine neue Substanz, die den Alkohol wahrscheinlich konstitutionell gebunden enthält. Ihre Strukturklärung steht noch aus. Das analoge Anlagerungsprodukt von Alkohol an die Phenyl-Verbindung ist auf diesem Wege nicht erhältlich.

2.) Die Triphenylisonitril-Verbindung disproportioniert sich beim Behandeln mit heißem Wasser in je ein Mol. Tetraphenylisonitril-kupferchlorid (IV), das in Lösung geht, und Chloro-diphenylisonitril-kupfer (V), das ungelöst zurückbleibt. Da das erstgenannte bei längerem Kochen mit Wasser ebenfalls in die Verbindung V übergeht (s. o.), ist es auf diesem Wege auch möglich, die gesamte Triisonitril- in die Diisonitril-Verbindung überzuführen.

Von den Chloro-diarylisonitril-kupfer-Komplexen (V) wurde nur noch die Phenyl-Verbindung hergestellt. Sie wird, abgesehen von der soeben beschriebenen Bildungsmöglichkeit, am besten aus den Komponenten unter Chloroform gewonnen und kristallisiert beim Zusatz von Äther ebenfalls aus. Ihre Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln ist bereits deutlich geringer als die der Triisonitril-Verbindung, von der sie insbesondere durch ihre Unlöslichkeit in kaltem Methanol getrennt werden kann. In warmem Wasser zeigt sie dagegen wieder eine, allerdings sehr geringe Löslichkeit.

Auch die Diisonitril-Verbindung spaltet noch ziemlich leicht ein Isonitril-Molekül ab und geht, z. B. beim Kochen mit Methanol, in das Chloro-monophenylisonitril-kupfer (VI) über, das in keinem Lösungsmittel mehr unzersetzt löslich ist. Es kann weiterhin, wenn auch weniger rein, aus den Komponenten unter Äther hergestellt werden.

Tafel. Beziehungen zwischen den Isonitril-Addukten des Kupfer(I)-chlorids



Die beschriebenen Beziehungen zwischen den verschiedenen Isonitril-Addukten des Kupfer(I)-chlorids sind in der vorstehenden Tafel nochmals übersichtlich zusammengestellt.

3.) Isonitrilkomplexe des Kupfer(I)-cyanids

Sämtliche bisher beschriebenen Isonitril-kupfer-Komplexe zeigen eine rein weiße Farbe. Diese Beobachtung stimmt schlecht mit der Angabe L. Malatestas⁵⁾ überein, daß der Cyano-triphenylisonitril-kupfer-Komplex $(C_6H_5-N\equiv C\rightarrow)_3Cu-CN$ eine braune Substanz sein soll. Wir vermuteten, daß Malatesta nur ein unreines Präparat vorgelegen hat, und stellten die gleiche Substanz sowohl durch direkte Vereinigung der Komponenten unter Äther als auch — in Analogie zur Darstellung der Tetraisonitril-kupfer-chloride — durch Zusatz von Phenylisonitril zu einer ammoniakalischen Kupfer(I)-cyanid-Lösung dar. In beiden Fällen wurde ein rein weißes kristallisiertes Produkt der gewünschten Zusammensetzung gewonnen, das sich jedoch nicht durch Umkristallisation reinigen ließ, da es in Lösung sofort ein Mol. Isonitril verliert und beim Fällen mit Äther in die ebenfalls rein weiße Cyano-di-phenylisonitril-Verbindung $(C_6H_5-N\equiv C\rightarrow)_2Cu-CN$ übergeht. Diese ist etwas beständiger und kann ohne Schwierigkeit aus Chloroform + Äther umkristallisiert werden.

Danach ist die Haftfestigkeit der Isonitril-Reste am Kupfer bei Besetzung der restlichen Valenz mit einem Cyan-Rest eindeutig geringer als bei Besetzung mit Chlor. Das Kupfer(I)-cyanid nimmt in dieser Beziehung eine Mittelstellung ein zwischen dem Kupfer(I)-chlorid, dessen Triisonitril-Addukte Lösungsmittelbeständig sind, und dem Kupfer(I)-phenylacetylenid, das sämtliche komplex gebundenen Isonitril-Reste schon beim Waschen mit Äther verliert.

4.) Isonitrilkomplexe des Silbernitrats

Orientierende Versuche, die den Tetraarylisonitril-kupfer(I)-chloriden entsprechenden Tetraisonitril-Komplexe des Silberchlorids herzustellen, führten zu dem Ergebnis, daß die Isonitrile ammoniakalischer Silberchlorid-Lösung gegenüber als Reduktionsmittel wirken und metallisches Silber ausfällen. Auch bei Verwendung einer ammoniakalischen Silbernitrat-Lösung fällt bei normaler Temperatur lediglich Silber bzw. ein sich schnell unter Abscheidung von Silber zersetzender weißer Niederschlag aus. Doch konnte in diesem Falle die Zersetzung durch Arbeiten bei 0° hintangehalten und das erwartete Tetra-*p*-toluisonitril-silbernitrat $[(C_7H_7-N\equiv C\rightarrow)_4Ag]^{\oplus}NO_3^{\ominus} \cdot H_2O$ in 85-proz. Ausbeute erhalten werden.

Diese ohne Zweifel ebenfalls salzartige Komplexverbindung ist wie die entsprechende Kupferverbindung leicht löslich in Chloroform und Alkohol und kann aus diesem durch Wasserezusatz unverändert wiedergewonnen werden. Weiterhin fällt aus der Chloroformlösung bei Ätherzusatz auch hier eine isonitrilärmere Verbindung aus, und zwar — im Gegensatz zur Kupfer-Reihe — unter Abspaltung von zwei Moll. Isonitril das Di-*p*-toluisonitril-silbernitrat.

⁵⁾ Gazz. chim. Ital. 77, 238 [1947].

Da die Verbindung, wenn auch unter beginnender Zersetzung, ebenfalls in heißem Wasser löslich zu sein scheint, und da Silber weiterhin nur eine geringe Neigung zur Ausbildung einer festen Atombindung zum Sauerstoff zeigt, ist anzunehmen, daß die Diisonitril-Verbindung — und zwar wiederum im Gegensatz zur Kupfer-Reihe — ebenfalls Salzcharakter im Sinne der Formel $[(C_7H_7-N\equiv C)\cdot Ag]^{\oplus}NO_3^{\ominus}$ aufweist.

5.) *p*-Toluisonitril und Quecksilber(II)-chlorid

Bisher konnten lediglich vom Quecksilberjodid⁶⁾, nicht aber vom Quecksilber(II)-chlorid Isonitril-Addukte hergestellt werden, und zwar nach A. Chwala⁷⁾ hauptsächlich aus dem Grunde, weil das Quecksilber(II)-chlorid durch das Isonitril quantitativ zu Quecksilber(I)-chlorid reduziert wird. Da die Angaben Chwalas sehr dürftig sind, wurde das Problem der Synthese eines Isonitril-quecksilber(II)-chlorid-Komplexes in Angriff genommen.

p-Toluisonitril und Quecksilber(II)-chlorid reagieren ohne Lösungsmittel unter Verpuffung und Verkohlung außerordentlich heftig miteinander, und auch in 96-proz. Alkohol beobachtet man noch eine starke Erwärmung. Doch tritt hier keine Verkohlung mehr ein, und es scheidet sich beim Zusammengeben der Lösungen sofort ein weißer, schwerer Niederschlag ab, der auf Grund seines Verhaltens gegenüber Ammoniak und Kaliumcyanid zunächst für Quecksilber(I)-chlorid gehalten werden konnte. Bei der Glühprobe erwies er sich aber als kohlenstoffhaltig, und mit Hilfe der im Versuchsteil beschriebenen Methode zur Bestimmung von zweiwertigem und einwertigem Quecksilber nebeneinander konnte ein nicht unbeträchtlicher Anteil an zweiwertigem Quecksilber nachgewiesen werden. Danach lagen Mischpräparate zwischen Quecksilber(I)-chlorid und den Quecksilber(II)-Derivaten organischer Verbindungen vor.

Die Zusammensetzung dieser Präparate unterliegt in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen starken Schwankungen, und zwar wurden beim Arbeiten in der Kälte nur wenig Quecksilber(I)-chlorid und viel Quecksilber-II-Verbindungen, beim längeren Kochen mit Alkohol dagegen fast reines Quecksilber(I)-chlorid gefunden. Danach ist die Zersetzung des Isonitrils durch das Sublimat eine langsam verlaufende Zeitreaktion, und es sollte möglich sein, durch Arbeiten unter extremen Bedingungen sowohl die Zersetzung vollständig zu unterbinden als auch einen vollständigen Abbau des Isonitrils durchzuführen.

Diese Vermutung hat sich vollauf bestätigt. Beim Zusammengeben der ätherischen Lösungen von Toluisonitril und Quecksilber(II)-chlorid bei -15° entsteht die lange gesuchte, rein weiße Diisonitril-Verbindung des Quecksilber(II)-chlorids. Sie ist anfangs völlig frei von einwertigem Quecksilber, erleidet aber beim Lagern eine langsame Zersetzung unter Quecksilber(I)-chlorid-Bildung, deren Beginn schon nach wenigen Stunden nachweisbar ist. In warmem Alkohol tritt zunächst klare Auflösung ein, der jedoch sehr rasch die Abscheidung der erwähnten Mischpräparate folgt.

Kocht man auf der andern Seite eine alkoholische Lösung von Isonitril und Quecksilber(II)-chlorid 16 Stdn. unter Rückfluß, so wird ein stets reproduzierbares Endstadium der Umsetzung erreicht. In diesem Falle besteht der Bodenkörper aus fast reinem Quecksilber(I)-chlorid, und aus der heißen Mutterlauge kristallisiert Di-*p*-tolylharnstoff aus. Ferner konnte nach Entfernung des in der Lösung verbliebenen zweiwertigen Quecksilbers als Sulfid noch *p*-Toluidin als weitere organische Substanz isoliert werden.

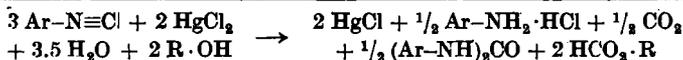
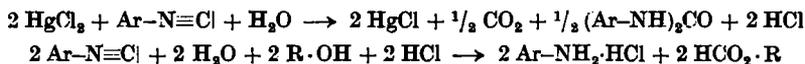
⁶⁾ E. G. J. Hartley, Journ. chem. Soc. London **100**, 1296 [1916]; vergl. a. G. Calwels, Compt. rend. Acad. Sciences **90**, 239 [1884]. ⁷⁾ Angew. Chem. **20**, 1366 [1907].

Die Ausbeute an diesen Reaktionsprodukten bei einem Ansatz von 80 mMol Isonitril und 160 mMol Quecksilber(II)-chlorid (Überschuß) betrug: 51.3 mMol Quecksilber(I)-chlorid, 11.4 mMol Ditolylharnstoff, 54.5 mMol *p*-Toluidin und 107.5 mMol Quecksilbersulfid. Es wurden also nahezu 99% des eingesetzten Quecksilbers und 97% des eingesetzten *p*-Toluisonitrils in Form definierter Reaktionsprodukte zurückerhalten.

Danach müssen Quecksilber(II)-chlorid und *p*-Toluisonitril im angenäherten Verhältnis 2 : 3 unter Bildung von $\frac{1}{2}$ Mol. Ditolylharnstoff und 2 Moll. *p*-Toluidin-hydrochlorid miteinander reagiert haben, was auf den folgenden Reaktionsmechanismus hindeutet:

1.) Zwei Moll. Quecksilber(II)-chlorid oxydieren unter Übergang in Quecksilber(I)-chlorid ein Mol. Isonitril, wahrscheinlich über *p*-Tolylimido-carbylchlorid als Zwischenprodukt, zum Isocyanat, bzw., da dieses in dem 96-proz. Alkohol sofort eine Hydrolyse erleidet, zu je $\frac{1}{2}$ Mol. Ditolylharnstoff und Kohlendioxyd.

2.) Die hierbei freiwerdenden 2 Moll. Salzsäure katalysieren die Anlagerung von je einem Mol. Wasser an zwei weitere Isonitril-Moleküle zum *p*-Tolylformamid sowie dessen Alkoholyse zu *p*-Toluidin und Ameisensäureester. Da sie hierbei von dem entstehenden *p*-Toluidin neutralisiert werden, können sie nicht mehr bzw. nicht wesentlich mehr als zwei Moll. Isonitril umsetzen:



Der auf Grund dieser Reaktionsgleichung erwartete Ameisensäureäthylester konnte in den Vorläufen einer sorgfältig durchgeführten Fraktionierung des Reaktionsmediums tatsächlich nachgewiesen werden, ebenso bei einem vorzeitig unterbrochenen Versuch das als Zwischenprodukt angenommene *p*-Tolylformamid, so daß der angenommene Reaktionsverlauf gesichert erscheint.

In analoger Weise wurde bei der Einwirkung von *p*-Toluisonitril auf Kupfer(II)-chlorid das Auftreten von Ditolylharnstoff, *p*-Toluidin-hydrochlorid und Chloro-tri-*p*-toluisonitril-kupfer beobachtet.

Die Untersuchung wurde mit Mitteln der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft ausgeführt.

Beschreibung der Versuche

1.) Nickel-tetra-*p*-toluisonitril^{8,9)}: Nickel-tetra-*p*-toluisonitril wurde in Analogie zu der in der I. Mitteil.¹⁰⁾ angegebenen Vorschrift, jedoch ohne Hochvak.-Apparatur, durch Umsetzung von 40 ccm *p*-Toluisonitril (in 200 ccm absol. Äther) mit 10.4 ccm Nickeltetracarbonyl bei Zimmertemperatur gewonnen. Das sich innerhalb etwa

⁸⁾ Wie wir erst nachträglich erfuhren, wurde eine Verdrängung komplex gebundenen Kohlenoxyds durch Isonitrile von O. Warburg bereits im Jahre 1929 (Biochem. 214, 26) am Eisen des Hämoglobins beobachtet. Diese Reaktion steht ohne Zweifel in engem Zusammenhang mit der von uns zur Darstellung der Nickel-tetraisonitrile ausgewerteten Verdrängungsreaktion (vergl. I. Mitteil.**).

⁹⁾ Bearb. von R. Heinle.

¹⁰⁾ Fußn. **, S. 507.

1 Stde. in schönen Nadeln abscheidende, ebenfalls tiefgelbe Reaktionsprodukt kann aus heißem Pyridin umkristallisiert werden; Ausb. nahezu quantitativ.

$C_{32}H_{28}N_4Ni$ (527.2) Ber. C 72.89 H 5.35 N 10.62 Ni 11.13

Gef. C 72.88 H 5.35 N 10.63 Ni 11.03

2.) Dibicarbonato-hexapyridin- μ -carbonato- μ -di-*p*-tolylharnstoff-dinickel(I) aus Nickel-tetra-*p*-toluisonitril⁹): Die etwa 1–1.5% Substanz enthaltende Mutterlauge einer Umkristallisation von Nickel-tetra-*p*-toluisonitril aus Pyridin blieb, mit einem Korkstopfen verschlossen, 2–3 Tage stehen. Es trat unter starker Dunkel-färbung der Lösung und Ausfällung geringer Mengen eines flockigen Niederschlags die Abscheidung von mehreren mm langen prächtigen blaugrünen Nadeln ein. Die Mutterlauge wurde zur Entfernung des flockigen Niederschlags zunächst dekantiert und die zurückgebliebenen Kristalle nach mehrmaligem Auswaschen mit Pyridin und Äther direkt analysiert.

$C_{48}H_{48}O_{10}N_8Ni_2$ (1014.3) Ber. C 56.83 H 4.76 N 11.05 Ni 11.57 CO_2 13.02

Gef. C 56.76 H 5.11 N 11.36 Ni 11.67 CO_2 12.85

Die Bestimmung des Kohlendioxyds geschah durch Zersetzung der Substanz mit Salzsäure, Überleiten der entstehenden Gase unter leichtem Sieden mit einem Stickstoffstrom in Baryt-lauge und Wägung des ausgefallenen Bariumcarbonats. Der sich hierbei im Reaktionskolben abscheidende Di-*p*-tolylharnstoff wurde direkt gewogen.

3.) Phenylacetylenido-tri-*p*-toluisonitril-kupfer(II): 4 g Kupfer(I)-phenyl-acetylenid werden in einem Gemisch aus je 25 ccm absol. Äther und absol. Pyridin suspendiert und nach Abkühlen auf -10° unter Rühren mit einem Glasstab mit 12.5 ccm *p*-Toluisonitril versetzt. Die sofort eintretende Umwandlung des gelben Kupferphenyl-acetylenids in die weißen Kristallnadeln des Isonitrilkomplexes ist innerhalb weniger Minuten beendet. Nach dem Absaugen darf nur mit wenig eisgekühltem Äther nachgewaschen werden; Ausb. 12.5 g. Zersp. etwa 100° .

$C_{32}H_{26}N_3Cu$ (517.9) Ber. N 8.15 Cu 12.33 Gef. N 8.15 Cu 12.42

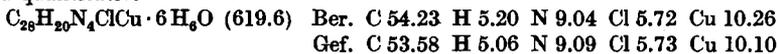
Zur Umwandlung in Chloro-tri-*p*-toluisonitril wurden 2 g der Phenylacetylenido-Verbindung in 20 ccm Chloroform gelöst. Innerhalb kurzer Zeit trat eine mäßige Dunkelfärbung ein, und nach Zusatz des doppelten Volumens an absol. Äther schieden sich weiße Nadeln ab, die auf Grund des Schmelz- (-170°) und Misch-Schmelzpunktes sowie der Analysendaten mit dem unter 8 beschriebenen Produkt identifiziert wurden.

$C_{24}H_{21}N_3ClCu$ (450.3) Ber. N 9.33 Cl 7.87 Cu 14.12 Gef. N 8.98 Cl 7.47 Cu 13.75

4.) Die Zersetzung von Phenylacetylenido-tri-*p*-toluisonitril-kupfer durch wäbr. Pyridin: 2.5 g Substanz (5 mMol) wurden mit 40 ccm 90-proz. Pyridin versetzt. Unter Auflösung trat alsbald die Entwicklung von 170 ccm (red., entspr. 7.6 mMol) eines permanenten Gases ein, das sich auf Grund seiner Dampftension (etwa 450 Torr bei der Temperatur des flüss. Stickstoffs) und der zu 97% erfolgenden Absorption in ammoniakal. Kupfer(I)-chlorid-Lösung eindeutig als Kohlenoxyd zu erkennen gab. Nach beendeter Gasentwicklung konnten mit 150 ccm Äther 0.57 g Kupferphenylacetylenid (71% d.Th.) sowie anschließend nach Verdampfung des Äthers durch Aufnahme mit dem gleichen Vol. 5*n* HCl 1.0 g Di-*p*-tolylformamidin-hydrochlorid (56% d.Th., als Pikrat identifiziert) in gut ausgebildeten Kristallen abgeschieden werden.

Die Ausbeute an Di-*p*-tolylformamidin-hydrochlorid kann wesentlich gesteigert werden, wenn man die Reaktion in Form der durch Kupferphenylacetylenid katalysierten Isonitril-Hydrolyse durchführt, weil ersteres mit dem Kupferphenylacetylenid einen löslichen Komplex bildet. In einem quantitativ durchgeführten Ansatz wurde aus 0.2 g Kupferphenylacetylenid und 0.5 ccm *p*-Toluisonitril wie oben der Triisonitrilkomplex hergestellt, und dieser nach Absaugen des Äthers im Verlaufe mehrerer Stunden dreimal mit 10 ccm einer Mischung von 5 ccm *p*-Toluisonitril, 5 ccm Wasser und 20 ccm Pyridin versetzt. Hierbei entwickelten sich 480 ccm (red.) Kohlenoxyd (95% d.Th., bez. auf im ganzen 5.5 ccm Isonitril). Ferner kristallisierten aus der Reaktionslösung nach Einengen auf 10 ccm und Zusatz des gleichen Volumens 5*n*HCl 5.8 g Di-*p*-tolylformamidin-hydrochlorid (99% d.Th.) aus, während aus der ursprünglich eingesetzten Komplexverbindung allein nur 41.4 ccm Kohlenoxyd und 0.49 g Amidin-hydrochlorid zu erwarten gewesen wären.

5.) Tetraphenylisonitril-kupfer(I)-chlorid-hexahydrat: Zu einer Lösung von 2.6 g Kupfer(I)-chlorid, 14 g Ammoniumchlorid und 11 cem konz. Ammoniak-Lösung in 500 cem Wasser werden nach Entfärben mit wenig Hydroxylamin-hydrochlorid 12.5 cem Phenylisonitril in 250 cem Äthanol hinzugegeben. Nach vorsichtigem Wasserzusatz bis zur beginnenden Kristallisation scheidet sich die gewünschte Verbindung in langen, stark verfilzten Nadeln ab, die aus Wasser umkristallisiert werden. Schmp. 102°; Ausb. nahezu quantitativ.

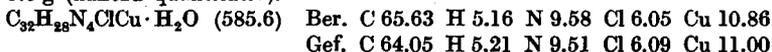


Die Kohlenstoff-Bestimmung führte in Übereinstimmung mit den Angaben anderer Autoren¹¹⁾ bei allen Verbindungen dieser Reihe zu bis zu 2% zu niedrigen Werten. Die Kupfer-Bestimmung wurde wegen der Flüchtigkeit des Kupfer(I)-chlorids durch Aufschluß mit rauchender Salpetersäure im Bombenrohr und nachträgliche Fällung mit Oxycchinolin nach Berg vorgenommen.

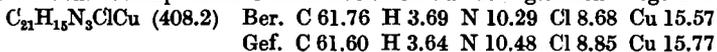
Die Bestimmung der spezif. Leitfähigkeit in Wasser bei 70° ergab für eine n_{100} bzw. n_{200} -Lösung die Werte 1.0 ± 0.07 bzw. 0.77 ± 0.05 Ohm⁻¹ cm⁻¹, aus denen sich eine molare Leitfähigkeit von 100 ± 7 bzw. 154 ± 10 Ohm⁻¹ cm² Mol⁻¹ errechnet, während die entsprechenden Werte für n_{100} bzw. n_{200} Kaliumchlorid-Lösung bei 70° 279 bzw. 285 Ohm⁻¹ cm² Mol⁻¹ betragen.

Eine Lösung von 0.5 g der Tetra-Verbindung in 200 cem siedendem Wasser wurde in einem Becherglas zur Hälfte eingedampft. Nach dem Abkühlen schieden sich 150 mg einer krist. Substanz ab, die durch Schmelz-(125–127°) und Misch-Schmelzpunkt mit dem unter 9 beschriebenen Chloro-diphenylisonitril-kupfer identifiziert werden konnte.

6.) Tetra-*p*-toluisonitril-kupfer(I)-chlorid-monohydrat: Zu einer Lösung von 1.0 g Kupfer(I)-chlorid, 5 g Ammoniumchlorid und 4 cem konz. Ammoniak in 175 cem Wasser werden 4.9 cem *p*-Toluisonitril (in 100 cem Alkohol) gegeben. Die sofort einsetzende Kristallabscheidung wird nach 20 Minuten durch Zusatz von wenig Wasser vervollständigt. Schmp. nach Umkristallisation aus siedendem Wasser 127°; Ausb. 5.8 g (nahezu quantitativ).



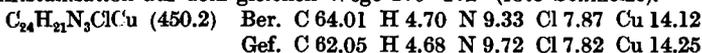
7.) Chloro-triphenylisonitril-kupfer: Eine filtrierte Lösung von 5.1 g Tetraphenylisonitril-kupferchlorid in 20 cem Chloroform wird mit absol. Äther bis zur beginnenden Kristallisation versetzt (etwa 80 cem). Durch späteren Zusatz von weiterem Äther kann die Ausbeute an den sich abscheidenden Kristallen auf 3.2 g (96% d.Th.) gesteigert werden. Schmp. nach Umkristallisation auf dem gleichen Wege 156°.



Bei 1 Min. Erhitzen von 1.0 g Chloro-triphenylisonitril-kupfer in 20 cem Wasser bis dicht unter den Siedepunkt tritt teilweise Lösung ein, und es scheiden sich 0.11 g eines schwach gelblichen Öles ab, das in der Kälte erstarrt und durch Schmelz- (128°) und Misch-Schmelzpunkt mit dem unter 9 beschriebenen Chloro-diphenylisonitril-kupfer identifiziert werden konnte. Aus der wäbr. Lösung kristallisierten in der Kälte 0.79 g Tetraphenylisonitril-kupferchlorid vom Schmp. 96°.

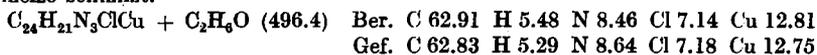
Wird der gleiche Ansatz unter öfterem Nachfüllen von Wasser 1 Stde. im offenen Gefäß verköcht, entsteht keine Tetraphenylisonitril-Verbindung mehr, und man erhält unter quantitativer Abspaltung eines Isonitril-Moleküls 0.79 g (95% d.Th.) Chloro-diphenylisonitril-kupfer.

8.) Chloro-tri-*p*-toluisonitril-kupfer(III): Aus einer Lösung von 3.5 g Tetra-*p*-toluisonitril-kupferchlorid in 15 cem Chloroform werden durch Zusatz von 70 cem Äther 2.3 g (85% d.Th.) Chloro-tri-*p*-toluisonitril-kupfer abgeschieden. Schmp. nach Umkristallisation auf dem gleichen Wege 170–172° (rote Schmelze).

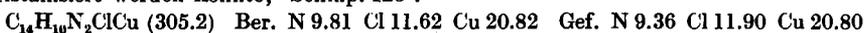


¹¹⁾ J. U. Nef, A. 270, 276 [1882]; K. A. Hofmann, B. 40, 1777 [1907].

Kocht man eine Lösung von 1.0 g dieser Substanz in 10 ccm Äthanol 1 Stde. unter Rückfluß, so scheiden sich nach Zusatz von 10 ccm Äther über Nacht 0.7 g (63% d.Th.) des in Prismen kristallisierenden Äthanol-Adduktes ab, das nach Umkristallisieren aus Alkohol + Äther ebenfalls bei 170°, jedoch in diesem Fall unter Bildung einer grünen Schmelze schmilzt.

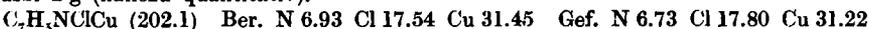


9.) Chloro-diphenylisonitril-kupfer: Eine eisgekühlte Suspension von 3.06 g Kupfer(I)-chlorid in 10 ccm Chloroform wurde tropfenweise mit einer vorgekühlten Lösung von 8.4 ccm Phenylisonitril in 20 ccm Chloroform versetzt. Es trat unter schwacher Braunfärbung fast vollständige Lösung ein, und nach Zusatz von Äther bis zur beginnenden Trübung schieden sich 11.2 g (92% d.Th.) einer in Nadeln kristallisierenden weißen Substanz ab, die aus 35 ccm Chloroform durch erneuten Ätherzusatz umkristallisiert werden konnte; Schmp. 128°.

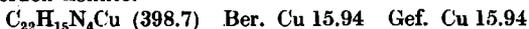


1 g dieser Substanz wurde mit 10 ccm Methanol 20 Min. unter Rückfluß gekocht. Es blieben 0.64 g (96% d.Th.) einer weißen krist. Substanz zurück, die durch Schmelz- (184–185°) und Misch-Schmelzpunkt mit der unter 10 beschriebenen Monophenylisonitril-Verbindung identifiziert werden konnte.

10.) Chloro-monophenylisonitril-kupfer: 1 g Kupfer(I)-chlorid wurde in einer Lösung von 1.06 ccm Phenylisonitril in 15 ccm Äther suspendiert und unter öfterem Umschütteln mehrere Wochen stehen gelassen. Der Bodenkörper ging hierbei in eine in verfilzten Nadeln kristallisierende weiße Substanz vom Schmp. 184–185° über, die wegen ihrer Unlöslichkeit in allen Lösungsmitteln nicht mehr gereinigt werden konnte; Ausb. 2 g (nahezu quantitativ).

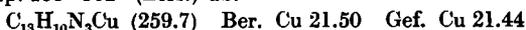


11.) Kupfer(I)-cyanid-isonitril-Komplexe: 1.8 g Kupfer(I)-cyanid wurden unter Eis-Kochsalz-Kühlung mit 6.4 ccm Phenylisonitril angerührt und bis zum beginnenden Erstarren mit einem Glasstab durchgeknetet. Nach etwa 40 Min. war das Reaktionsgemisch erstarrt und hinterließ auf dem Tonteller 7.9 g (99% d.Th.) nahezu rein weißes Cyano-triphenylisonitril-kupfer vom Schmp. 126–128° (Zers.), das nicht weiter gereinigt werden konnte.

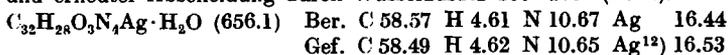


Das gleiche Produkt entstand beim Zugeben einer Lösung von 3.2 ccm Phenylisonitril in 10 ccm Äthanol zu einer unter Zusatz von etwas Ammoniumchlorid und Hydroxylamin-hydrochlorid hergestellten Aufschlammung (bzw. unvollkommenen Lösung) von 0.9 g Kupfer(I)-cyanid in 10 ccm konz. Ammoniak-Lösung in Form eines nunmehr rein weißen Niederschlags.

Zur Darstellung des Cyano-diphenylisonitril-kupfers löst man 2 g der Tri-isonitril-Verbindung in 20 ccm Chloroform und versetzt mit 10 ccm Äther. Es scheiden sich 1.1 g (74% d.Th.) der gewünschten Substanz in Form eines weißen flockigen Niederschlags vom Schmp. 158–162° (Zers.) ab.



12.) Silbernitrat-isonitril-Komplexe: Eine Lösung von 0.85 g Silbernitrat in 20 ccm Wasser wird unter Eiskühlung mit 1.2 ccm konz. Ammoniak-Lösung und einer Lösung von 2.44 ccm *p*-Toluisonitril in 10 ccm Äthanol versetzt. Es fällt sofort ein weißer flockiger Niederschlag von Tetra-*p*-toluisonitril-silbernitrat-monohydrat aus, der mit Wasser ausgewaschen wird und nach dem Trocknen im Exsiccator im Dunkeln unzersetzt aufbewahrt werden kann. Schmp. nach Umkristallisieren durch Auflösen in Äthanol und erneuter Abscheidung durch Wasserzusatz 100–103° (Zers.).



¹²⁾ Als Rückstand bei der CH-Bestimmung bestimmt.

2.5 g der Tetraisonitril-Verbindung werden in 5 ccm Chloroform gelöst und tropfenweise mit Äther bis zur beginnenden Trübung versetzt. Das sich zunächst zuweilen ölig abscheidende Di-*p*-toluisonitril-silbernitrat wird in gleicher Weise aus Chloroform + Äther umkristallisiert und schmilzt bei 122–123° (Zers.); Ausb. . 3 g (84% d.Th.).

$C_{16}H_{14}O_3N_3Ag$ (404.0) Ber. C 47.57 H 3.49 N 10.40 Ag 27.77
Gef. C 47.50 H 3.66 N 10.23 Ag¹³⁾ 27.15

13.) Bestimmung von einwertigem und zweiwertigem Quecksilber nebeneinander: Die durch Ammoniak bewirkte Schwarzfärbung von Quecksilber(I)-chlorid beruht bekanntlich auf seiner Disproportionierung in freies Quecksilber und Quecksilber-(II)-chlorid. Läßt man in ähnlicher Weise Pyridin auf Quecksilber(I)-chlorid einwirken, so findet, entgegen den allgemeinen Angaben¹³⁾, keine direkte Lösung, sondern eine gleichartige Disproportionierung der Quecksilber(I)-Verbindung in Quecksilber und Quecksilber-(II)-chlorid statt, die sich nur darin von der Reaktion mit Ammoniak unterscheidet, daß hier das Quecksilber-(II)-chlorid unter Komplexbildung in Lösung geht, so daß die feinen Quecksilbertröpfchen zu einem Regulus zusammenfließen können. Auf dieser Reaktion beruht die folgende halbquantitative Bestimmungsmethode von einwertigem und zweiwertigem Quecksilber nebeneinander:

In einem unten spitz zulaufenden Zentrifugenröhrchen werden 4–600 mg Substanz eingewogen und mit 2 ccm Pyridin etwa 3 Min. bis dicht unter den Siedepunkt erwärmt. Die sich hierbei abscheidenden Quecksilbertröpfchen werden durch Zentrifugieren zu einem Regulus vereinigt, von dem sich die Pyridinlösung und Waschflüssigkeit (Pyridin, dann Äther) mit Hilfe einer Capillare leicht absaugen lassen. Er wird schließlich im Exsiccator kurz getrocknet und zurückgewogen. Sein Gewicht entspricht der Hälfte des eingesetzten einwertigen Quecksilbers.

Zur Bestimmung des zweiwertigen Quecksilbers wird die Mutterlauge mit den Waschflüssigkeiten vereinigt, mit 100 ccm Wasser verdünnt und mit Schwefelsäure angesäuert. Aus dieser Lösung kann das zweiwertige Quecksilber ohne Schwierigkeit nach Volhard als Sulfid gefällt und gewogen werden. Doch muß man von dem hierbei gefundenen Hg(II)-Wert jeweils noch die durch Disproportionierung des einwertigen Quecksilbers erhaltene Quecksilbermenge abziehen, so daß sich für den prozentualen Gehalt der eingewogenen Substanz an zweiwertigem Quecksilber die Gleichung

$$\% \text{ Hg}_{\text{II}} = \frac{0,8622 \cdot \text{HgS} - \text{Hg}_{(\text{Regulus})}}{\text{Einwaage}} \cdot 100$$

ergibt. Die Fehlergrenze der Methode beträgt etwa 1–2%, und zwar werden stets etwas zu niedrige Quecksilber(I)-Werte gefunden.

Hg_2Cl_2 Ber. Hg(Reg.) 42.45 Hg(aus HgS) 42.45 Gef. Hg(Reg.) 41.75 Hg(aus HgS) 43.15

14.) Dichloro-di-*p*-toluisonitril-quecksilber: Zu einer auf –18 bis –20° gekühlten Lösung von 1.36 g Quecksilber-(II)-chlorid in 80 ccm absol. Äther wird durch eine an das Gefäß angeschmolzene, ebenfalls gekühlte Schlange eine Lösung von 1.22 ccm Toluisonitril in 10 ccm Äther langsam zufließen gelassen. Es fällt sofort ein sich rasch absetzender Niederschlag aus, von dem das überstehende Suspensionsmittel sowie mehrfach zugegebener Waschäther noch im Kältebad mittels einer Stabfritte abgesaugt werden; Ausb. nach Trocknen i.Hochvak. 1.85 g (73% d.Th.). Die Substanz ist leicht löslich in Pyridin, schwer löslich in Chloroform.

$C_{16}H_{14}N_2Cl_2Hg$ (505.6) Ber. N 5.54 Hg 39.67 Gef. N 5.22 Hg 39.33

0.95 g Sbst. wurden mit 15 ccm Äthanol 20 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Es fielen 0.4 g Quecksilber(I)-chlorid (90% d.Th.) aus. Im Filtrat waren neben wenig Di-*p*-tolylharnstoff nur noch Spuren von zweiwertigem Quecksilber nachweisbar.

15.) Die Umsetzung von *p*-Toluisonitril und Quecksilber-(II)-chlorid in Äthanol: Setzt man 20 mMol *p*-Toluisonitril mit 40 mMol Quecksilber-(II)-chlorid

¹³⁾ Vergl. z. B. D'Ans u. Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, S. 254 (Berlin 1943).

rid in 60 ccm 96-proz. Äthanol um, so enthält der sich abscheidende Bodenkörper in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur und -dauer die in der folgenden Tafel angegebenen prozentualen Gehalte an einwertigem und zweiwertigem Quecksilber:

Rk.-Temperatur und -dauer	% HgI	% HgII	% Hg (gesamt)
- 13 ⁰ /2 Stdn.	5.9	27.9	33.8
+ 15 ⁰ /2 „	20.0	31.5	51.5
+ 76 ⁰ /6 „	81.2	2.9	84.1
+ 76 ⁰ /16 „	83.2	1.4	84.6

Danach besteht der Bodenkörper beim letzten Versuch, insbesondere nach Berücksichtigung der angegebenen Fehlergrenze der Methode, praktisch bereits aus reinem Quecksilber(I)-chlorid (84.9% Hg).

Im Hauptversuch wurden zu einer unter Rückfluß siedenden Lösung von 43.4 g Quecksilber(II)-chlorid (160 mMol) in 160 ccm 96-proz. Äthanol 9.67 ccm *p*-Toluisonitril (80 mMol) in 220 ccm Äthanol gegeben und 16 Stdn. gekocht. Nach Absaugen vom Bodenkörper (12.10 g Quecksilber(I)-chlorid = 51.3 mMol) schieden sich beim Abkühlen aus der Mutterlauge 1.89 g sehr reiner Di-*p*-tolylharnstoff, sowie aus dessen Mutterlauge beim Einleiten von Schwefelwasserstoff 24.97 g Quecksilbersulfid (107.5 mMol) ab. Die verbleibende quecksilberfreie Lösung hinterließ einen Eindampfrückstand von 9.6 g, der durch Aufkochen mit Wasser in 0.85 g Ditolyharnstoff (als Rückstand), dessen Gesamtausbeute sich dadurch auf 2.73 g (11.4 mMol) erhöhte, und 8.75 g rohes *p*-Toluidinhydrochlorid zerlegt werden konnte. Dieses ergab bei der alkal. Zersetzung 5.83 g freies *p*-Toluidin (54.5 mMol) vom Schmp. 45°, das auch als Pikrat identifiziert werden konnte.

Zum Nachweis des gebildeten Ameisensäure-äthylesters wurde das ursprüngliche Reaktionsmedium (nach Abscheidung des Quecksilber(I)-chlorids, Ditolyharnstoffs und Quecksilbersulfids) zweimal sorgfältig an einer Widmer-Spirale rektifiziert, anschließend die leichter flüchtigen Anteile mit einem Sdp. < 74° (30 ccm) mit einer Lösung von 10 g festem Kaliumhydroxyd in 50 ccm Wasser 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht, der Alkohol abdestilliert, der Destillationsrückstand mit Schwefelsäure angesäuert und aus dieser Lösung etwa $\frac{3}{4}$ des Volumens abdestilliert. Dieses Destillat reduzierte eine Quecksilber(II)-chlorid-Kochsalzlösung zu 0.24 g Quecksilber(I)-chlorid¹⁴⁾, enthielt also 0.025 g Ameisensäure, die nur aus einem Ameisensäureester entstanden sein kann.

Zum Nachweis des intermediär auftretenden Ameisensäure-*p*-toluidids wurde eine Lösung von 21.7 g Quecksilber(II)-chlorid und 4.9 ccm Toluisonitril in 190 ccm 96-proz. Alkohol nur 20 Min. unter Rückfluß gekocht und vom ausgefallenen Bodenkörper heiß abfiltriert. Die Mutterlauge wurde (einschließlich der sich in der Kälte abscheidenden Nachfällung) zunächst durch Einleiten von Schwefelwasserstoff vom noch vorhandenen Quecksilber befreit und anschließend zur Trockne verdampft. Es hinterließ ein Rückstand von 2.5 g, der durch 12stdg. Kochen mit konz. Salzsäure zersetzt wurde und dann ein Destillat lieferte, aus dem mit einer Quecksilber(II)-chlorid-Kochsalzlösung 0.45 g Quecksilber(I)-chlorid (entspr. 0.083 g Ameisensäure = 5% d.Th.) gefällt wurden. Als schwer flüchtige Muttersubstanz dieser Ameisensäure kommt unter den Reaktionsbedingungen praktisch nur Ameisensäure-*p*-toluidid in Betracht.

¹⁴⁾ H. Fincke, Biochem. Ztschr. 51, 267 [1913].