

19. Friedrich Klages und Karl Mönkemeyer: Über Isonitrilkomplexe, III. Mittel.*): Isonitrile und Friedel-Crafts-Katalysatoren**)

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität München]

(Eingegangen am 12. November 1951)

Bei der Einwirkung von Friedel-Crafts-Katalysatoren auf Isonitrile beobachtet man keine Komplexbildung mehr, sondern eine außerordentlich starke Erhöhung der Polymerisationsneigung der Isonitrile. Dieses unerwartete Verhalten wird durch Angriff des Komplexbildners auf den Isonitrilstickstoff gedeutet.

In Fortsetzung der in der II. Mittel.*) beschriebenen Untersuchungen wurde angestrebt, die von den folgenden Komplexverbindungen:



noch nicht beschriebenen Isonitrilkomplexe des Zink- und Galliumchlorids darzustellen. Die Versuche führten jedoch nur beim Zinkchlorid zum Ziel. Statt der Bildung der Galliumverbindung beobachtete man beim Zusammengeben der ätherischen Lösungen von Galliumchlorid und *p*-Toluisonitril bei Zimmertemperatur eine sofortige Verkohlung des Isonitrils. Ähnliche Zersetzungerscheinungen wurden bei der Einwirkung der freien und der in Äther gelösten Friedel-Crafts-Katalysatoren Aluminiumchlorid, Zinntetrachlorid, Borfluorid und Borbromid beobachtet.

Die eingehende Untersuchung der Einwirkung von Borfluorid auf *p*-Toluisonitril ergab, daß die Reaktion in ätherischer Lösung erst unterhalb etwa -30° so weit gemäßigt werden konnte, daß keine Schwarzfärbung des Ansatzes mehr eintrat. Aber selbst bei -80° fiel die erwartete Komplexverbindung III nicht unlöslich aus, sondern man beobachtete nur eine leichte Trübung, und das Isonitril hinterblieb nach dem (innerhalb 30–40 Stdn. erfolgten) Eindampfen des Äthers i. Hochvak. in Form eines borhaltigen filmartigen Polymerisates. Erwärmt man vor eingetretener Polymerisation auf Zimmertemperatur, so tritt sofort wieder Verkohlung ein.

Weiterhin war es möglich, die Polymerisation durch Zugabe von *p*-Toluidin hintanzuhalten. Hierbei ist es gleichgültig, ob man letzteres zu der frisch bereiteten Mischung der ätherischen Lösungen des Isonitrils und Borfluorids zufließen läßt oder ob man eine andere Reihenfolge beim Zusammengeben der Reaktionspartner wählt, bei der u. U. auch das Borfluorid-Addukt des Toluidins (I) auf das Isonitril zur Einwirkung gelangt. Stets verschwand sofort die Neigung zur Verkohlung beim Erwärmen auf Zimmertemperatur, und es schied sich im Laufe von 24 Stdn. die gleiche Borfluorid-Additionsverbindung des Di-*p*-tolyl-formamidins (II) ab, die man auch aus Di-*p*-tolyl-formamidin und Borfluorid direkt erhält. Danach hat das *p*-Toluidin auch bei nachträglichem Zusatz zur Borfluorid-Isonitril-Mischung das erstgenannte sofort unter Bildung des nicht mehr in die Komponenten dissoziierenden und daher

*) II. Mittel.: B. 85, 109 [1952].

**) Teil der Doktordissertat. K. Mönkemeyer, München 1951.

Auch beim Übergang von den Nickel-tetraarylisnitrilen zu den Chloro-triarylisnitril-kupfer-Verbindungen beobachtet man bereits eine deutliche Verminderung der Haftfestigkeit der Isonitrilreste*), so daß sich in der eingangs angeführten Verbindungsreihe eine stetige Abnahme der Bildungsneigung des Isonitrilkomplexes in der angegebenen Reihenfolge ergibt.

Zusammenfassend kommt man für das von den übrigen Komplexbildnern abweichende Verhalten der Friedel-Crafts-Katalysatoren zu der folgenden wahrscheinlichsten Erklärung: Die Friedel-Crafts-Katalysatoren wirken auf Isonitrile polymerisierend ein, weil sie den Isonitrilkohlenstoff nicht mehr komplex anzulagern vermögen und aus diesem Grunde den Stickstoff unter Bildung der als Polymerisationskeim wirkenden aktiven Verbindung V angreifen.

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

Beschreibung der Versuche

Die Einwirkung von ätherischer Borfluorid-Lösung auf *p*-Toluisonitril: Je eine Lösung von 0.44 g Borfluorid in 20 ccm und von 0.5 ccm *p*-Toluisonitril in 50 ccm absol. Äther wurden in einer Zweischenkel-Apparatur unter Luftabschluß getrennt auf -70 bis -80° abgekühlt und dann zusammengewogen. Hierbei trat — abgesehen von der erwähnten leichten Trübung — keine sichtbare Reaktion ein. Das Reaktionsgefäß wurde dann an eine Hochvakuum-Apparatur angeschlossen und aus dem gleichen Kühlbad der Äther mit dem überschüss. Borfluorid innerhalb 30–40 Stdn. in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle abdestilliert. Hierbei schied sich das entstandene blaß braune Polymerisat in Form eines Ringes an der Gefäßwand ab. Es konnte nach dem Auftauen leicht als Film abgelöst werden, wurde aber beim längeren Stehen an der Luft brüchig und spröde; Ausb. 0.6 g.

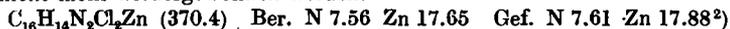
Borfluorid-di-*p*-tolyl-formamidin (II): Auf eine mit flüss. Stickstoff gekühlte Lösung von 4 g Di-*p*-tolyl-formamidin in 40 ccm absol. Äther wurden in der Hochvak.-Apparatur 1.2 g Borfluorid kondensiert. Beim Durchmischen nach dem Auftauen trat zunächst klare Lösung ein, aus der über Nacht 18.8 g der Additionsverbindung II auskristallisierten; Schmp. nach dem Umkristallisieren aus Chloroform + Aceton (1:4) $172-174^\circ$.



Das gleiche Produkt entsteht, wenn man in einer Zweischenkel-Apparatur bei -70 bis -80° die Lösungen von 6 g *p*-Toluidin und 7 ccm *p*-Toluisonitril in 50 ccm absol. Äther einerseits und von 3.92 g Borfluorid in 15 ccm Äther andererseits zusammen gibt, auftauen und über Nacht stehen läßt; Ausb. 7.9 g.

Dichloro-di-*p*-toluisonitril-zink: a) Eine Mischung von 1.36 g wasserfreiem Zinkchlorid und 2.44 ccm *p*-Toluisonitril erwärmt sich beim Verreiben auf etwa 40° und erstarrt zu einem trockenen, schwach gelblichen Pulver vom Schmp. 150° (Zers.).

b) Ein reineres Produkt erhält man durch Zusatz von 4.9 ccm Toluisonitril zu einer Lösung von 2.72 g Zinkchlorid in 140 ccm absol. Äther. Der Komplex kristallisiert nach kurzer Zeit in Form farbloser, rosettenförmig angeordneter Nadeln vom Schmp. 150° (Zers.) aus. Er geht in Chloroform und Alkohol in Lösung, kann aber aus diesen Lösungsmitteln nicht mehr wiedergewonnen werden.



Als neutraler Komplex wird die Substanz von Wasser zunächst nicht benetzt. Beim längeren Schütteln tritt jedoch Auflösung unter Abscheidung eines gelben Öles ein, das sich durch Bildung von Nickelisonitril bei der Einwirkung von Nickel-tetracarbonyl eindeutig als *p*-Toluisonitril zu erkennen gibt. Eine ähnliche Isonitril-Abscheidung tritt beim Zusatz von Wasser zur alkohol. Lösung der Komplexverbindung ein.

²⁾ Zur Zinkbestimmung wurde die Substanz zunächst durch wäßr. Alkohol zersetzt, das Isonitril ausgeäthert und in der verbleibenden Lösung das Zink schließlich nach Berg als Oxinat gefällt.