

# Die Alkylierung der Octozyanowolframsäure

Von

Franz Hölzl

Nach Versuchen mit Nikolao Zymaris

Aus dem Chemischen Institut der Universität in Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. Oktober 1928)

## Einleitung.

Vor kurzem angestellte Versuche, die Octozyanomolybdän-säure zu alkylieren<sup>1</sup>, führten zu dem Nachweis, daß Isonitril, welches durch den zweiwertigen Kohlenstoff koordinativ an das Zentralatom gebunden ist, ein Molekül Wasser zu addieren vermag und hiebei in HO.C.NHR übergeht. In freiem Zustand ist dieses Additionsprodukt nicht zu beobachten, da es sofort ein zweites Molekül Wasser unter Bildung von CH(OH)<sub>2</sub>-NHR aufnimmt, worauf der augenblickliche Zerfall in Ameisensäure und Alkylamin erfolgt. Man kann also den Liganden HO.C.NHR als Halbhydrolysenprodukt der Isonitrile auffassen und ihre Verseifung über diese Zwischenstufe verlaufend annehmen.

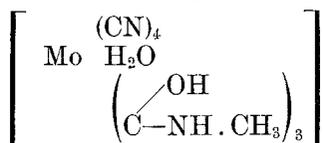
Die Elemente Chrom und Wolfram stehen im periodischen System mit dem Molybdän in derselben Vertikalreihe und sind diesem unmittelbar benachbart.

Die Alkylierung der Hexazyanochromisäure<sup>2</sup> und die Untersuchung der hiebei aus saurer Lösung oder sonstwie isolierten Produkte zeigten, daß in keinem dieser Chromkomplexe das angeführte Halbhydrolysenprodukt enthalten ist. Es wurden über die primär entstehenden Isonitril enthaltenden Verbindungen stets nur Aquokomplexe gewonnen, deren Typus durch die Formel



wiedergegeben werden kann. Koordinativ an Chrom gebundenes Isonitril wird demnach sehr leicht und rasch durch Wasser substituiert.

Auch in den Molybdänkomplexen erfolgt die Isonitrilsubstitution durch Wasser noch relativ leicht. Das geht aus den Formeln der isolierten Verbindungen hervor, die alle, wie z. B.



<sup>1</sup> F. Hölzl, Monatsh. f. Ch. 48, 689.

<sup>2</sup> F. Hölzl und F. Viditz, Monatsh. f. Ch. 49, 241.

neben Hydroxyl-methylamino-kohlenstoff noch Aquogruppen enthalten. Immerhin hat die Haftfestigkeit des zweiwertigen Kohlenstoffs am Zentralatom vom Chrom zum Molybdän zugenommen, was sich unter anderem daran erkennen läßt, daß molybdänhaltige Komplexe isoliert werden konnten, die nicht nur Isonitril im Koordinationsraum, sondern auch die angeführten Halbhydrolysenkörper koordinativ gebunden enthalten.

Es kann erwartet werden, daß mit weiter steigendem Atomgewicht des Zentralatoms die Bindefestigkeit zwischen diesem und dem zweiwertigen Kohlenstoff fortfahrend ansteigt und somit durch die Alkylierung der Zyanowolframsäuren Komplexe erhalten werden können, in denen Isonitril schwieriger durch Wasser substituiert wird und in deren Koordinationsraum die Karbylaminverseifung bequem nur bis zur ersten Stufe geleitet und beobachtet werden kann.

Aus diesem Grunde wurden die im folgenden beschriebenen Methylierungsversuche der Octozyanowolframsäure angestellt. Sie führten tatsächlich zur Isolierung einer Reihe von Körpern, die neben einer der Wolframwertigkeit entsprechenden Anzahl von Zyanogruppen stets mehrere Hydroxyl-methylaminokohlenstoffmoleküle, aber keine Aquogruppen enthalten.

In der erwähnten Molybdänarbeit wurde dem Liganden  $\text{HO.C.NHCH}_3$  die Eigenschaft zugeschrieben, in wässriger Lösung aus dem Koordinationsraum ein Wasserstoffion abzu-dissoziieren und so dem Komplex den Charakter einer Säure aufzuprägen. Die vorliegende Arbeit bestätigt auch diese Eigenschaft des koordinativ gebundenen Hydroxyl-methylaminokohlenstoffs. Sie führt überdies zu dem Schlusse, daß das dissoziationsfähige Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe und keinem anderen Rest des Halbverseifungsproduktes angehört. Denn als an Stelle von Wasser Methylalkohol an koordinativ gebundenes Isonitril addiert wurde, zeigten die entstehenden Komplexe keine durch den neuen Liganden, d. i. durch das Additionsprodukt von Isonitril und Alkohol hervorgerufenen sauren Eigenschaften. Das Additionsprodukt wurde als  $\text{CH}_3\text{O.C.NHCH}_3$  aufgefaßt. Diesem Liganden fehlt demnach die Eigenschaft, Wasserstoffionen aus dem Koordinationsraum abzu-dissoziieren.

#### Das Ausgangsmaterial.

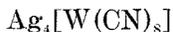
Kaliumoctozyanowolframat wurde nach dem Verfahren Olsson<sup>3</sup> über  $\text{K}_3\text{W}_2\text{Cl}_9$  hergestellt.

Daraus wurde das für die Methylierung mit Methyljodid verwendete Silbersalz gewonnen. Die  $\text{K}_4[\text{W}(\text{CN})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Kristalle wurden in schwefelsaurem Wasser gelöst und aus der Lösung durch Silbernitrat ein schwerer hellgelber Niederschlag ausgefällt. Dieser stellt nach dem Auswaschen, Filtrieren und

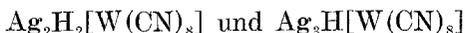
<sup>3</sup> Olsson, Zeitschr. f. anorg. Chemie 88, 49.

Trocknen ein hellgelbes in Wasser und Säure praktisch unlösliches Pulver dar, das in der leichten Löslichkeit in Ammoniak eine typische Eigenschaft fast aller Silbersalze aufweist.

Diesem Silbersalz wurde von Olsson<sup>4</sup> die Zusammensetzung



zuerkannt. Die im folgenden beschriebenen Versuche lassen schließen, daß in dem aus saurer Lösung gewonnenen gelben Pulver neben dem angefüllten Neutralsalz noch die sauren Verbindungen



vorhanden waren.

### Die isolierten Verbindungen.

14 g des oben beschriebenen gelben Pulvers wurden mit 100 g Jodmethyl in einem kleinen Kolben, vor Tageslicht geschützt, durch acht Tage bei Zimmertemperatur verwahrt und häufig geschüttelt. Die Reaktion schreitet langsam vor und läßt sich an einer deutlichen Farbenänderung des Gemisches erkennen.

Nach dieser Zeit wurde die feste Masse vom überschüssigen Methyljodid getrennt. Dieses selbst enthielt keine nichtflüchtigen Körper gelöst.

#### A.

Der feste Rückstand wurde mit wasserfreiem Äther gewaschen und vollständig getrocknet. Hierauf wurde die feste Masse mit absolutem Methylalkohol extrahiert. Man erhält so eine gelbrote Lösung, aus der der Körper A durch vorsichtiges fraktioniertes Eindampfen im Vakuum als bräunlichgelbe Masse zu gewinnen ist. Er wurde über Phosphorpentoxyd im Vakuum getrocknet und dann auf seine Eigenschaften geprüft.

Körper A ist ungemein hygroskopisch und zerfließt nach kurzem Stehen an der Luft. Seine alkoholische Lösung reagiert kaum gegen Lackmus, die wässerige zeigt saure Eigenschaften. Die erste gibt mit methylalkoholischem Silbernitrat einen hellgelben flockigen Niederschlag, der Silber, Wolfram und Isonitril enthält. Er wurde aus einem Parallelversuch isoliert (S. 6).

Die wässerige Lösung riecht wie der ungelöste Körper A selbst mäßig nach Isonitril, entwickelt aber beim Erwärmen bei gleichzeitigem Zusatz von Natronlauge lebhaften Karbylaminogeruch. Die Erfahrungen früherer Untersuchungen<sup>5</sup> und die Ergebnisse der Alkylierungsversuche mit der Kobaltizyanwasserstoffsäure<sup>6</sup> sowie die Arbeiten von E. G. Hartley<sup>7</sup> berechtigen

<sup>4</sup> Olsson, Zeitschr. f. anorg. Chemie 88, 59.

<sup>5</sup> F. Hölzl, Monatsh. f. Ch. 48, 71; 48, 689; 49, 241.

<sup>6</sup> F. Hölzl und Th. Meier; erscheint derzeit in diesen Heften.

<sup>7</sup> E. G. Hartley, Journ. Chem. Soc. London 1911; Vol. 99, p. 1551 ff.

mithin zur Annahme, daß alle alkylierten Zyanogruppen der Zyanowolframsäure in der Isonitrilform vorliegen und nicht etwa zum Teil als Nitrilderivate aufzufassen sind. Dieses Prinzip wurde im folgenden bei der Entwicklung aller Formeln berücksichtigt.

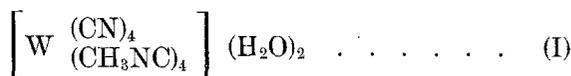
Die Analyse des im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei gewöhnlicher Temperatur getrockneten Körpers *A* ergab

W 36.49, C 30.23, H 3.44, N 23.25, O 6.49%.

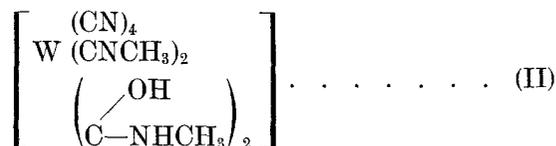
Diese Zahlen beinhalten annähernd das Atomverhältnis

W : C : (H) : N : O = 1 : 12 : (14) : 8 : 2.

Die Bruttoformel  $WC_{12}H_{14}N_8O_2$  kann in



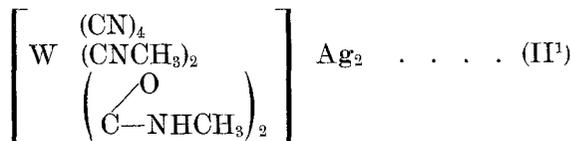
oder in



aufgelöst werden.

Die Formel I schaltet von vornherein aus, denn sie erklärt nicht die saure Reaktion der wässrigen Lösung und widerspricht der großen Haftfestigkeit der Wassermoleküle, die sich selbst im Vakuum über Phosphorpentoxyd nicht abspalten lassen. Auch die Bildung eines Niederschlages mit Silbernitrat würde eine kompliziertere Erklärung erheischen.

Formel II würde den letztangeführten Vorgang einfach als Bildung eines Salzes

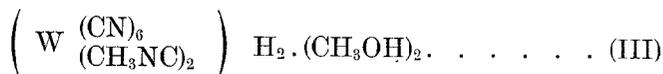


beschreiben lassen, da die ionogene Abspaltbarkeit eines Wasserstoffatoms des Hydroxylmethylaminokohlenstoffs bereits früher<sup>8</sup> angenommen werden mußte. Auch die feste Bindung der Wassermoleküle wäre einfach zu erklären: sie sind mit ebenso vielen Isonitrilmolekülen in Reaktion getreten und bilden mit diesen deren Halbverseifungsprodukt. Daß dieses oder ein ähnlich verwandelter Körper als Begleiter des Zentralatoms auftritt, kann auch aus der geringen Karbylaminentwicklungstendenz der reinen wässrigen Lösung geschlossen werden.

<sup>8</sup> loc. cit.

Allein die Bildung der Hydroxylalkylaminokohlenstoffderivate erfolgt nach den bisherigen Erfahrungen nur in Gegenwart von Säuren und Wasser. Es kann als durchaus möglich angesehen werden, daß bei der Isolierung des Komplexes genügend Wasserstoffionen vorhanden sind, um im Koordinationsraum den autokatalytischen Prozeß der Isonitrilverseifung bis zur ersten Stufe einzuleiten. Diese Reaktion wird jedoch in ihrem Ablauf sofort gehemmt, da sie fortschreitend Wasser verbraucht; dieses wurde bei allen Operationen selbst in Spuren peinlichst ferngehalten. Somit sind alle Formeln für *A*, die irgendwie gebundenes Wasser enthaltenden und folglich auch die Formulierung II auszuschalten.

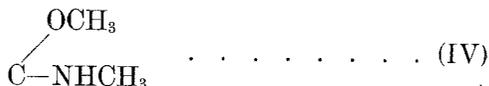
Hingegen wurde bei der Darstellung des Körpers *A* trockener Methylalkohol als Lösungsmittel verwendet. Es liegt daher nahe, aus der Analyse auf die um zwei Wasserstoffatome reichere Bruttoformel  $W_{12}H_{16}N_8O_2$  zu schließen und diese etwa in



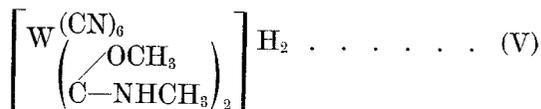
aufzulösen.

Nach Formelbild III wäre der Körper *A* als salzartige Verbindung einer komplexen Zyanowolframsäure etwa im Sinne von Bayer und Villiger<sup>9</sup> aufzufassen. Derartig gebaute Verbindungen weisen aber immer noch relativ hohe Alkoholdampfspannungen auf. So besitzt z. B.  $[Fe(CN)_6]H_4 \cdot (C_2H_5OH)_3$  bei 25° einen Dampfdruck von 26.5 mm<sup>10</sup>. Es befriedigt also die Formel u. a. auch deshalb nicht vollständig, da der Körper *A* selbst im Vakuum über Phosphorpentoxyd keinen Alkohol verliert.

Die geringe Neigung der Substanz, freies Isonitril zu entbinden, macht, wie oben bemerkt wurde, die Annahme wahrscheinlich, daß dieses nicht mehr unverändert im Komplex vorhanden ist. Nun ist es sehr naheliegend, in dem speziellen Fall die beiden Moleküle Methylalkohol der letzten Formel (III) mit den beiden Isonitrilmolekülen zu vereinen. Diese Vereinigung kann als Bildung von zwei Molekülen Methoxyl-methylamino-Kohlenstoff



aufgefaßt werden, die als Liganden in der komplexen Verbindung



gebunden bleiben.

<sup>9</sup> Bayer und Villiger, Berl. Ber. 34, 2679.

<sup>10</sup> Nach eigenen Messungen mit W. Kühnl-Brady.

Das Formelbild V kann mit allen Eigenschaften der Verbindung A in Einklang gebracht werden. Die saure Reaktion der wässrigen Lösung entspricht der Schreibweise als Säure. Die Reaktionsträgheit der alkoholischen Lösung gegen Lackmus kann auf die geringe Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels zurückgeführt werden. — Dem Unvermögen der Alkoholabgabe über Phosphorperoxyd im Vakuum und der geringen Tendenz, Isonitril frei zu entbinden, wurde mit der Einführung des Liganden IV entsprochen. Der Niederschlag, der auf Silberionenzusatz aus der Lösung ausfällt, kann einfach als schwer lösliches Silbersalz der Säure V beschrieben werden.

Das Alkylierungsprodukt V leitet sich von dem sauren Silbersalze  $\text{Ag}_2\text{H}_2[\text{W}(\text{CN})_8]$  ab. Es muß daher notwendig geschlossen werden, daß bei der Fällung mit Silberionen aus der sauren Lösung der Octozyanowolframate neben dem Neutralsalz  $\text{Ag}_4[\text{W}(\text{CN})_8]$  auch die sauren Salze



in einer dem Säuerungsgrade entsprechenden Menge ausfallen. Ihre Bildung hat nichts befremdendes und entspricht der Entstehung der kaliumhaltigen Verbindungen aus den Lösungen der Kaliumsalze vieler Zyanometallsäuren auf Zusatz, z. B. von Kupfer- oder Uranylion.

Die Anwesenheit der sauren Silbersalze gewährleistet aber die saure Reaktion der Lösungen, die nach den bisherigen Beobachtungen eine Voraussetzung zur Bildung der Halbsolvolyseprodukte der Isonitrile ist.

Die Formel V verlangt

W 37·8, C 29·5, N 23·0, H 3·3, O 6·5 %.

Gef. wurden

W 36·49, C 30·23, N 23·25, H 3·44, O 6·49 %.

Die etwas abweichenden Wolfram- und Kohlenstoffwerte lassen sich vielleicht auf die Bildung von Karbiden oder von anderen kohlenstoffhaltigen Wolframverbindungen zurückführen. Denn es gelang in diesem Fall nicht, den Rückstand der Verbrennung, der als  $\text{WO}_3$  angesprochen wurde, in der geforderten gelben Farbe, sondern nur blaugrün zu erhalten.

Der im folgenden beschriebene ähnlich geleitete Versuch lieferte der Säure V analog — aber nicht völlig gleichgebauter Körper, die sich dennoch in das allgemeine Bildungsschema sehr gut einreihen.

A'.

Frisch bereitetes Ausgangsmaterial wurde bei Zimmertemperatur durch 28 Tage der Einwirkung von im Überschuß vorhandenen Methyljodid überlassen und so eine möglichst weitgehende Methylierung erstrebt. Die Reaktion liefert nur feste in Methyljodid unlösliche Stoffe, die durch Abnutschen isoliert

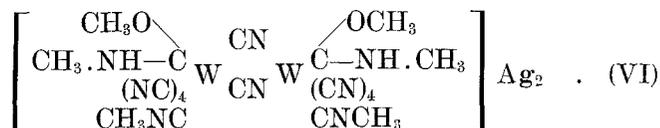
und getrocknet wurden. Die feste Masse wurde mit absolutem Methylalkohol ausgezogen. Aus dieser Lösung wurde mit methylalkoholischem Silbernitrat ein silberhaltiger Niederschlag abgeschieden. Nach kurzem Waschen und Trocknen über Phosphor-pentoxyd wurde er analysiert.

Gef.: W 33·68, Ag 20·24, C 21·47, N 17·67, H 1·67, O 5·27%.  
Ber. für  $WAgC_{10}N_7H_{10}O$ : W 33·30, Ag 19·6, C 21·8, N 17·7,  
H 1·8, O 5·8%.

Die Auflösung der Summenformel weist auf das Vorhandensein von 1 Atom Silber, 7 Zyanogruppen und 3 Methylgruppen pro Atom Wolfram. Nach den zugrunde gelegten Versuchsbedingungen kann der Sauerstoff nur einem Methylalkoholmolekül angehören und nicht etwa einer selbständigen Oxo-, Hydroxo- oder Aquogruppe entstammen. Somit wird durch ihn eine  $CH_3$ -Gruppe beansprucht, so daß sich schließlich für den Aufbau des Komplexes folgende Bausteine ergeben:

- 1 Atom Silber,
- 1 Atom Wolfram,
- 1 Molekül Methylalkohol,
- 2 Moleküle Methylisonitril und
- 5 Zyanogruppen.

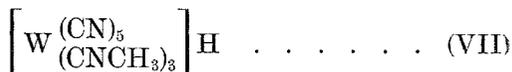
Hieraus ergibt sich zunächst die Vierwertigkeit des Wolframs. Das Silber dieses Komplexes bildet mit Chloriden allmählich in wässriger Aufschlammung Silberchlorid und gehört demnach der äußeren Sphäre an. Somit verbleiben für den Koordinationsraum neben dem Zentralatom noch 5 CN, 2  $CH_3NC$  und 1  $CH_3OH$ . Das wären acht Begleiter. Dennoch ist nach den vorausgegangenen Erläuterungen (S. 5) auch in diesem Teile eine Addition der Isonitril- und Alkoholmoleküle anzunehmen, denn die Säure des Silbersalzes  $A'$  ist ebenfalls aus saurer Lösung entstanden. Es ergibt sich also mit der Formulierung V kein Widerspruch. Tritt Methoxyl-methylamino-Kohlenstoff als einzähliger Begleiter an Stelle von einem Isonitril- und Alkoholmolekül auf, so bleibt unter der Annahme einer doppelten Brückenbindung die Achtzähligkeit des Zentralatoms abermals gewahrt.  $A'$  wird demnach am besten durch die Formel



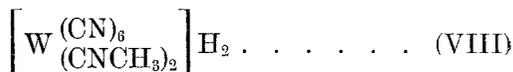
wiedergegeben.

Die dem Silbersalz VI zugrunde liegende Säure ist jedenfalls aus einer höher methylierten einkernigen Säure durch Vereinigung von zwei Molekülen derselben unter Abgabe von je einem Isonitril und Errichtung der Doppelzyanobrücken entstanden. Die höher methylierte, ursprünglich sich bildende Säure

ist zweifelsohne



Sie ist der Muttersubstanz der Verbindung V, d. i.



vollkommen analog. VII leitet sich offensichtlich vom tertiären, VIII vom sekundären Silberoctozyanowolframat ab. Beide Substanzen entstehen ursprünglich bei der Methylierung und gehen in alkoholischer Lösung, unter dem Einfluß ihrer H-Ionen in die entsprechenden Komplexe mit Methoxyl-methylamino-Kohlenstoff im Koordinationsraum über. Verläuft die Alkoholaddition (etwa wegen mangelnder Wasserstoffionen) so langsam, daß neben ihr noch eine andere Reaktion, die Isonitril *a b s p a l t u n g* merklich wird, so kommt es zur Bildung *m e h r k e r n i g e r* Verbindungen: z. B.: 2 Mol. VII  $\rightarrow$  1 Mol. Säure des Salzes VI.

Die Säure des zweikernigen Salzes VI verhält sich nur zweibasisch. Die beiden koordinativ gebundenen Methoxyl-methylamino-Kohlenstoffmoleküle erhöhen ihre Basizität durch Abdissoziation weiterer Wasserstoffionen nicht mehr. Die *F ä h i g k e i t* der Halbsolvolysenprodukte der Isonitrile, aus dem Koordinationsraum Wasserstoffionen zu entsenden, beschränkt sich demnach auf die *H y d r o x y l - a l k y l a m i n o - K o h l e n s t o f f e* und wird mithin durch die Anwesenheit der *H y d r o x y l - g r u p p e* verursacht.

Bei der Darstellung des Ausgangsproduktes entstehen, wie bereits erwähnt wurde, verschiedene Silbersalze. Die Bildung des sekundären Salzes vollzieht sich in saurer Lösung als die des tertiären. Bei der Methylierung selbst entstehen augenscheinlich verschiedene Produkte, von denen nur die Methyl-derivate der *s a u r e n* Salze sich leicht in Methylalkohol lösen. Die andern sind zum Teil in Wasser löslich.

Es zeigt sich jedoch, daß der Lösungsvorgang in Wasser von einer chemischen Veränderung der Stoffe begleitet ist. Es kann daher mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit rückgreifend geschlossen werden, daß auch Methylalkohol diese Verbindungen nicht ungeändert löst. Die Art der Einwirkung des Alkohols kann hierauf analog der des Wassers gedacht werden. Diese Überlegung führt abermals zu den Formeln V und VI mit Methoxyl-methylamino-Kohlenstoff im Koordinationsraum der Komplexe.

## B.

Die Reaktionsmasse der Methylierung hinterläßt bei der Behandlung mit trockenem Methylalkohol einen darin unlöslichen Rückstand. Durch Extraktionen mit Wasser wurde daraus eine goldgelbe Lösung gewonnen, die gegen Lackmus sauer reagiert

und auf Zusatz von Natronlauge nach einigem Stehen und besonders beim Erwärmen Isonitril entwickelt. Mit Silbernitrat entsteht eine schleimige rotgelbe Fällung eines Silbersalzes.

Der wässrige Auszug wurde im Vakuum eingeeengt; die sich ausscheidenden gestört kristallinen Massen von der Mutterlauge befreit, auf Ton abgepreßt und über Phosphorpentoxyd im Vakuum getrocknet. Das Produkt „B“ stellt ein lockeres braunes Pulver dar. Es ist sehr hygroskopisch, aber schon weniger zerfließlich als der Körper *A*.

Zur Analyse wurde die Substanz a) über Phosphorpentoxyd wie angegeben, b) über Schwefelsäure getrocknet gebracht. Es wurden gefunden

a) W 40·98, C 28·17, H 2·57, N 23·12, O 5·16%,

b) W 40·00, C 27·45, H 2·69, N 22·94, O 6·92%.

Aus der Bestimmung a) folgt das Atomverhältnis

$$W : C : H : N : O = 1·00 : 10·55 : 11·45 : 7·43 : 1·44$$

oder in sehr guter Annäherung

$$W : C : H : N : O = 2·0 : 21 : 23 : 15 : 3;$$

aus der Bestimmung b) ergibt sich

$$W : C : H : N : O = 1·00 : 10·55 : 12·34 : 7·55 : 2·00$$

oder in gleich guter Annäherung

$$W : C : H : N : O = 2·0 : 21 : 25 : 15 : 4.$$

Die beiden Bestimmungsreihen unterscheiden sich entsprechend dem verschiedenen Trocknungsgrade nur um ein Molekül Wasser.

Aus der Summenformel  $W_2C_{21}H_{23}N_{15}O_3$  [Bestimmungsreihe a)] und ebenso aus den Werten von b) folgt eindeutig die Zwei- oder höhere Paarkernigkeit der Verbindung *B*. Die weitere Auswertung spricht für die Zweikernigkeit des einfachen Moleküls *B*. Die Bildung der Brücke kann a priori durch eine (oder auch mehrere) Zyano- oder durch ebenso viele *ol*-Gruppen stattfinden. Weiter unten angeführte Umstände sprechen für eine  $\mu$ -Zyanobrücke.

Die Auflösung der Bruttoformel a) läßt als Bausteine der Verbindung *B* zunächst 2 Atome Wolfram, 9 Zyanogruppen, 6 Moleküle Isonitril, 1 Hydroxylgruppe und 2 Moleküle Wasser annehmen. Hieraus ist zunächst auf Fünfwertigkeit der beiden Zentralatome Wolfram zu schließen.

Berücksichtigt man, daß für die Verbindung eine höhere Koordinationszahl als acht sehr unwahrscheinlich ist und daß die Substanz aus saurer Lösung entstanden ist und über Phosphorpentoxyd kein Wasser abgibt, so muß man feststellen, daß die beiden Wassermoleküle weder als selbständige Liganden im Koordinationsraume noch als Exoaquomoleküle oder als Kristallwasser in der äußeren Sphäre gebunden sein können. Isonitril ist

wegen der sauren Reaktion der Lösung gleichfalls nur in koordinativer Bindung denkbar. Es ergeben sich demnach als Begleiter der beiden Wolfram-Zentralatome

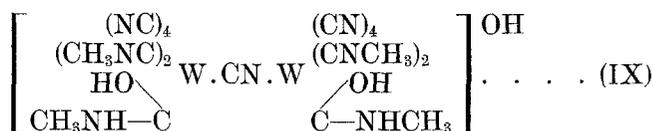
- 8, bzw. 9 Zyanogruppen,
- 4 Moleküle Isonitril,
- 2 Moleküle  $\text{HO} \cdot \text{C} \cdot \text{NHCH}_3$  und
- 1, bzw. keine *ol*-Gruppe,

so daß für die äußere Sphäre noch

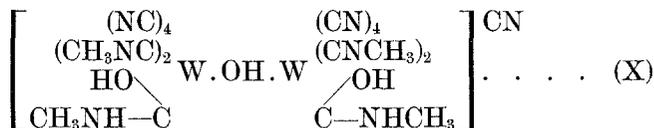
- eine, bzw. keine Zyanogruppe und
- keine, bzw. eine Hydroxylgruppe

verbleiben.

Die beiden Möglichkeiten bringen die Formelbilder



und



in symmetrischer Anordnung.

Formel X enthält im Koordinationsraume zwei Moleküle Hydroxyl-methylamino-Kohlenstoff mit je einem elektrolytisch dissoziationsfähigen Wasserstoffatom. Sie entspricht mithin einer z w e i b a s i s c h e n Säure.

Aus dem Komplex der Formel IX können gleichfalls zwei Wasserstoffionen abdissoziieren. Der Säurecharakter wird jedoch zum Teil durch Selbstneutralisation mittels der außenstehenden Hydroxylgruppe aufgehoben. Formel IX repräsentiert also einen Ampholyten, der sich ungefähr wie eine e i n b a s i s c h e Säure verhält.

Hiezu die Titrationsergebnisse. 12·567 mg der Substanz *B* verbrauchten bei Anwendung von Phenolphthalein als Indikator 1·53 cm<sup>3</sup> 0·01 norm. Natronlauge. Daraus berechnet sich unter Annahme der Einbasizität der Säure für diese ein Molegewicht  $M = 821$ . Der Verbindung  $\text{W}_2\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{N}_{15}\text{O}_3$  kommt ein Molekulargewicht  $M' = 901$  zu. Die Säurewertigkeit des Körpers *B* beträgt (in der gemessenen Verdünnung) auf  $M'$  bezogen mithin 1·09. Er verhält sich annähernd wie eine einbasische Säure.

Schreibt man der Verbindung *B* auf Grund der Titration die Formel IX zu, so kann gesagt werden, daß das durch Selbstneutralisation entstehende Salz in wässriger Lösung eine teilweise hydrolytische Spaltung erfährt und daß die hiebei freigewordene saure Komponente ein größeres Dissoziationsvermögen als die entsprechende basische aufweist. Damit steht im Einklang,

daß Komplexe, die ihren Elektrolytcharakter koordinativ gebundenen Molekülen Hydroxyl-methylamino-Kohlenstoff verdanken, als sehr starke Säuren beschrieben wurden<sup>11</sup>.

Auch andere Beobachtungen sprechen für die Anwesenheit der Zyanobrücke und folglich auch für die Formulierung IX. Es konnte bei den Chromkomplexen gezeigt werden, daß die Hydrolyse der freien und der alkylierten Hexazyanochromsäure derartig verläuft, daß mehrkernige Verbindungen entstehen, deren Kerne nur durch Zyano- und nicht durch *ol*-Brücken verbunden werden<sup>12</sup>. Es ist mit großer Wahrscheinlichkeit anzunehmen, daß sich die Wolframkomplexe ähnlich wie die entsprechenden Chromverbindungen verhalten, u. zw. um so mehr, als Cr-Mo-W in derselben Vertikalreihe des periodischen Systems stehen.

Schließlich wurde durch Einwirkung von Säuren auf die Methylierungsmasse der Octozyanowolframsäure noch ein zweikerniger Körper *D* isoliert (S. 14), der keine OH-Gruppen enthält und dem deshalb nur Zyanobrücken zugesprochen werden können. Die Analogie dieses Körpers in den Eigenschaften und in der Darstellung mit *B* spricht ebenfalls die Formel IX dem letztangeführten Körper zu.

Auch die Vorstellung der Bildung der Isonitrilhalbhydrolysenprodukte aus neutraler Lösung kann keine Schwierigkeiten bereiten. In der ursprünglichen wässrigen Lösung der Muttersubstanz von *B* kann entweder durch die Wasserstoffionen des Wassers oder durch zufällig noch vorhandene Spuren des sauren Körpers *A* die Verseifung der koordinativ gebundenen Isonitrilmoleküle zum Hydroxyl-methylamino-Kohlenstoff eingeleitet werden. Die Reaktion schreitet autokatalytisch vor, denn der letztangeführte Atomkomplex dissoziiert aus dem Koordinationsraum sofort Wasserstoffionen ab. In dieser Art können sich Komplexe mit HO-C-NHR-Liganden aus anfangs neutralen Lösungen der entsprechenden Isonitrilverbindungen bilden.

Ferner mag die Fünfwertigkeit befremden, die in der Verbindung *B* dem Zentralatom zugesprochen wurde, da das Ausgangsmaterial doch vierwertiges Wolfram aufweist und bei den entsprechenden Molybdänversuchen kein Wechsel der Wertigkeit beobachtet werden konnte. Es lassen sich jedoch die folgenden Wolframkomplexe sehr gut mit fünfwertigem und nur schwierig oder kaum mit vierwertigem Zentralatom schreiben. Wolfram weist, entsprechend der höheren Atomnummer, mehr Elektronenschalen als das Molybdänatom auf. Aus den äußersten Hüllen vollzieht sich die Elektronenabspaltung leichter als aus den nahe anliegenden Schalen. Demnach ist Wolfram leichter oxydierbar als Molybdän, was mit den vorliegenden Versuchen übereinstimmt. Ebenso leiten sich die beständigsten Zyanometallsalze mit Chrom, Molybdän oder Wolfram im Kern vom Chrom, in der dreiwertigen Form jedoch vom vierwertigen Molybdän und

<sup>11</sup> F. Hölzl, Monatsh. f. Ch. 48, 699.

<sup>12</sup> F. Hölzl u. F. Viditz, Monatsh. f. Ch. 49, 250.

Wolfram ab. Es steigt in dieser Reihe mit wachsender Atomnummer die Tendenz, Zyanosalze und deren Abkömmlinge mit höherwertigen Zentralatomen auszubilden.

### C.

Der in Methylalkohol und in Wasser unlösliche Rückstand von den Extraktionen *A* und *B* wurde mit verdünnter wässriger Salzsäure behandelt. Die Masse löst sich unter Hinterlassung von Silberjodid<sup>13</sup>.

Die hellrote Lösung wurde im Exsikkator über Ätznatron weitgehend eingengt, die sich ausscheidenden kristallinen Massen von der Mutterlauge befreit, auf Ton abgepreßt und mit Äther bis zur Salzsäurefreiheit gewaschen. Bei der folgenden Extraktion der Masse mit Methylalkohol ging der größte Teil mit goldgelber Farbe in Lösung. Daraus wurde im Vakuum die Substanz *C* gewonnen. Der wasserlösliche Teil des Rückstandes gibt den Stoff *D* (S. 14).

Der Körper *C* ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Er reagiert gegen Methylrot und Methylorange stark sauer. Bei der Titration unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator wurden im Mittel für 10·300 mg Substanz 5·52 cm<sup>3</sup> 0·01 normale Natronlauge verbraucht. Hieraus errechnet sich ein Äquivalenzgewicht von 186·5.

Die Analyse des über Phosphorpentoxyd im Vakuum getrockneten Körpers ergab

$$\text{W } 39\cdot58, \text{ C } 26\cdot08, \text{ N } 22\cdot98, \text{ H } 2\cdot81, \text{ O } 8\cdot55\%.$$

Sie beinhaltet das Atomverhältnis

$$\text{W} : \text{C} : \text{N} : \text{H} : \text{O} = 1\cdot00 : 10\cdot0 : 7\cdot6 : 13\cdot0 : 2\cdot5$$

oder in sehr guter Annäherung

$$\text{W} : \text{C} : \text{N} : \text{H} : \text{O} = 2 : 20 : 15 : 26 : 5.$$

Der Körper *C* ist mithin (zumindest) zweikernig und weist ein Molekulargewicht von 920 oder ein Vielfaches davon auf.

Die Titration führte zum Äquivalenzgewicht 186·5. Die Basizität errechnet sich mithin zu 4·94. Es liegt also eine fünf-basische Säure vor, mit dem Molgewicht 932·5 aus der Titration oder 920 aus der Analyse.

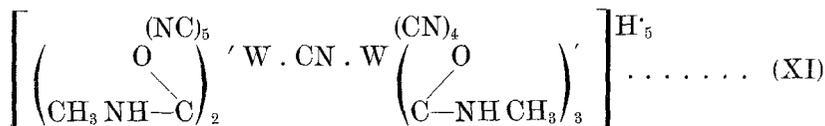
Die Lösung gibt, mit Natronlauge erwärmt, den widerlichen Isonitrilgeruch und mit Silbernitrat ebenfalls eine hellgelbe Fällung. Ohne Zweifel ist *C* eine Säure mit koordinativ gebundenem Isonitril oder wahrscheinlicher mit Hydroxyl-methylaminokohlenstoff.

Die Auflösung der Bruttoformel  $\text{W}_2\text{C}_{20}\text{N}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_5$  teilt zwei Atomen Wolfram 15 Zyanogruppen, von denen 5 zu Isonitril methyliert sein können, und noch 5 Moleküle Wasser zu. Das

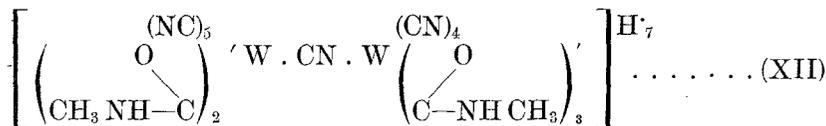
<sup>13</sup> Das Silberjodid war frei von Chlorid, ein Beweis, daß die ursprüngliche Methylierung das gesamte Silbersalz verbrauchte und die saure Reaktion von *C* nicht etwa beigemengter freier Octozyanowolframsäure zuzuschreiben ist.

übrigbleibende eine Wasserstoffatom liegt innerhalb der Fehlergrenzen der Analyse und kann auf deren Abweichungen vom tatsächlichen Wert zurückgeführt werden. Hieraus ergibt sich die Fünfwertigkeit des Wolframs. Die Wassermoleküle treten über Phosphorpentoxyd nicht aus, ihr Platz ist also zumindest nicht außerhalb des Koordinationsraumes. Sind die beiden Kernatome wieder je achtzählig, so ist fünfzehn die Höchstzahl der für einen zweikernigen Komplex möglichen Liganden. Aus alledem folgt, daß die fünf Moleküle Wasser mit den fünf Isonitrilmolekülen zu fünf selbständigen Liganden, den koordinativ gebundenen Hydroxyl-methylamino-kohlenstoffmolekülen vereinigt sind. In geradezu überraschender Weise zeigt sich somit, daß mit der Fünfwertigkeit der Säure die Gegenwart von fünf Molekülen  $\text{HO.C.NHCH}_3$  im Koordinationsraume<sup>14</sup> Hand in Hand geht.

Ihr entspricht die Formel



Sollte hierin das Wolfram nur vierwertig sein, so käme für die Säure *C* die Formulierung XII in Betracht:



Das wäre eine siebenbasische Säure. Bei der Titration müßten, falls Formel XII für den Körper *C* zu Recht besteht, die sechste und siebente Säurewertigkeit nicht mehr gegen Phenolphthalein ansprechen, d. h. das sextäre und septimäre Natriumsalz der Säure müßten gegen diesen Indikator alkalisch reagieren. Titration gegen Phenolphthalein und Analyse versagen mithin bei der Wahl der Formeln. Aus diesem Grunde wurde versucht, durch die Herstellung eines Silbersalzes eine Entscheidung herbeizuführen.

### *C'*.

Das Silbersalz *C'* wird durch Fällung mit Silbernitrat aus den Lösungen des Stoffes *C* gewonnen. Nach dem Waschen und Trocknen stellt es ein hellgelbes, kaum lösliches Pulver dar. Bei der Behandlung mit Salzsäure setzt es sich unter Bildung von Silberchlorid um. Demnach befindet sich das Silber in der äußeren Sphäre des komplexen Salzes *C'*.

<sup>14</sup> Die komplexe dreibasische Zyano-Mo-Säure (Monatsh. f. Ch. 48, 699) enthält drei  $\text{HO.C.NHCH}_3$ -Moleküle als Liganden.

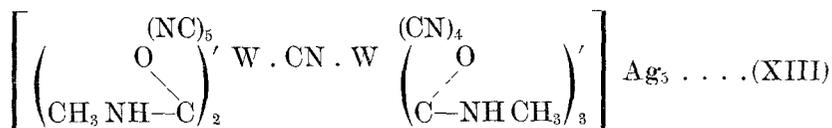
Die folgende kleine Tabelle bringt eine Gegenüberstellung der gefundenen Analysenwerte der Substanz *C* nach dem Trocknen im Vakuum über Phosphorpentoxyd mit den für einige Silbersalze der Säure XI, bzw. XII errechneten Daten. Die Kolonne

*a* bringt die gefundenen Werte,  
*b* die errechneten für  $\text{Ag}_5 \left[ \text{W}_2 \text{C}_{20} \text{N}_{15} \text{H}_{20} \text{O}_3 \right]$ ,  
*c* „ „ „  $\text{Ag}_5 \text{H}_2 \left[ \text{W}_2 \text{C}_{20} \text{N}_{15} \text{H}_{20} \text{O}_3 \right]$ ,  
*d* „ „ „  $\text{Ag}_6 \text{H} \left[ \text{W}_2 \text{C}_{20} \text{N}_{15} \text{H}_{20} \text{O}_3 \right]$ ,  
 und *e* „ „ „  $\text{Ag}_7 \left[ \text{W}_2 \text{C}_{20} \text{N}_{15} \text{H}_{20} \text{O}_3 \right]$ .

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>
Ag	37·38%	37·51%	37·46%	41·2%	45·1%
W	26·79%	25·60%	25·56%	23·5%	22·0%
C	15·91%	16·70%	16·67%	13·4%	12·5%
N	14·24%	14·62%	14·60%		
H	1·20%	1·40%	1·48%		
O	4·48%	4·17%	4·17%		

Die gefundenen Werte *a* stimmen mit den errechneten der Kolonne *b* und *c* befriedigend überein. Die Abweichungen können auf die schwierige Reinigung des schwerlöslichen zersetzlichen Silbersalzes, die kaum hinreichend durchzuführen ist, zurückgeführt werden. Die Werte von *d* und *e* schalten aus, eine Entscheidung zwischen dem neutralen Salz *b* der Säure XI und dem sauren Salz *c* der Säure XII kann durch die Analyse nicht herbeigeführt werden.

Immerhin steht fest, daß das Silbersalz sich von einer der beiden Säuren ableitet. Es ist jedoch kaum anzunehmen, daß die Silberfällung am selben Punkte wie die Säurebestimmung mit Lauge haltmachen sollte, so daß mit einer gewissen Berechtigung dem Salze *C* die Formel XIII zugeschrieben werden kann, womit Formel XI für den Körper *C* bestätigt wird.

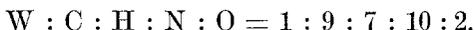


#### D.

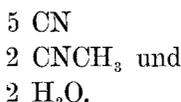
Der in Alkohol ungelöst gebliebene Rückstand nach der Extraktion des Körpers *C* wurde in Wasser aufgenommen. Er ist hierin leicht löslich. Es verbleibt nur ein geringer Rückstand. Dieser enthält wahrscheinlich in der Hauptmenge einen Körper, dem die Seite 18 angegebene Formel XXIV zuzuschreiben ist. Der unlösliche Rückstand erwies sich als nicht völlig einheitlich und wurde in Anbetracht des geringen Ausfalles nicht weiter untersucht.

Aus der wässrigen Lösung wurde durch Einengen im Vakuum der Körper *D* gewonnen. Er enthält noch Isonitril, das

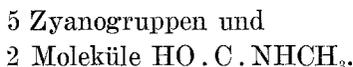
durch Erwärmen seiner Lösung mit Lauge nachweisbar ist, und gibt mit Silbernitrat gleichfalls eine gelbe Fällung. Die wässrige Lösung zeigt saure Reaktion. Über Phosphorpentoxyd getrocknet, stellt er ein braunes Pulver dar. In diesem Zustand wurde er analysiert. Die Werte der Analyse (s. unten) beinhalten das Atomverhältnis.



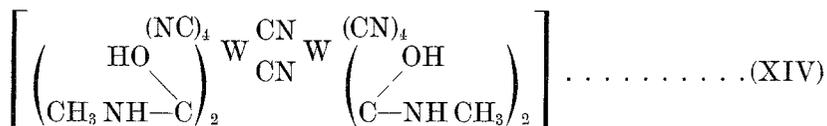
Es entfallen somit auf ein Atom Wolfram sieben Zyanogruppen, von denen zwei methyliert sein können, also



Wolfram ist auch in diesem Komplex fünfwertig. Die große Haftfestigkeit der beiden Wassermoleküle zwingt zur Annahme, daß sie entweder als selbständige Liganden oder, mit den beiden Isonitrilmolekülen chemisch verbunden, der inneren Sphäre angehören. Im ersten Fall würden auf das Zentralatom neun, im zweiten sieben Begleiter entfallen. Eine Koordinationszahl, die größer als acht ist, wurde bei dieser Körperklasse nie beobachtet und ist unwahrscheinlich. Daher ist anzunehmen, daß die beiden Isonitrilmoleküle halberseift sind. Darauf lassen auch die Herstellungsweise und die saure Reaktion des Körpers *D* schließen. Mithin sind die sieben Begleiter des Wolframzentralatoms

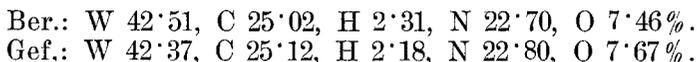


Auch sieben ist als Koordinationszahl nicht wahrscheinlich und dies am wenigsten in einer Körperreihe, die zur Bildung mehrkerniger Verbindungen neigt, in denen die Zahl der Begleiter acht ist. Demnach ist die Formel für *D* zweikernig zu schreiben. Die beiden Wolframatome sind durch eine Doppelbrücke verbunden, die in diesem Fall nur von Zyanogruppen gebildet werden kann. Dem Körper *D* entspricht die Formel



Hierin kommt den Zentralatomen wieder die Koordinationszahl acht zu. Die Formel entspricht den Eigenschaften von *D*. Für die Mehrkernigkeit des Moleküls dieses Körpers spricht auch dessen etwas geringere Löslichkeit.

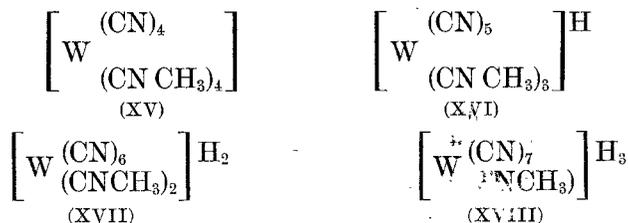
Die errechneten Analysenwerte stimmen gut mit den gefundenen:



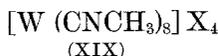
## Rückschlüsse und Folgerungen.

Auf Zusatz von Silbernitrat fallen aus den angesäuerten Lösungen des Kaliumoctozyanowolframats neben dem neutralen auch die sauren Silbersalze aus.

Durch Einwirkung von Methyljodid werden in diesen Salzen alle Silberatome durch Methylreste ersetzt und so die entsprechende Anzahl von Zyanogruppen in Isonitrilmoleküle übergeführt. In diesem Punkte bleibt die Methylierung stehen. Es kommt primär also zur Bildung von Nichtelektrolyten (Typus XV) aus dem neutralen Silbersalz oder von sauren esterartigen Produkten (Typus XVI—XVIII) aus den sauren Silbersalzen. In den letzten Fällen ist das Endprodukt mit dem Ausgangsmaterial als Säure gleichwertig.



Auf Grund der Arbeiten mit den Methylierungsprodukten der Ferrozyanwasserstoffsäure<sup>15</sup> könnten noch neutrale Verbindungen vom Typus XIX, bzw. die entsprechenden sauren Salze erwartet werden.



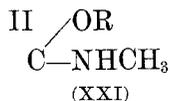
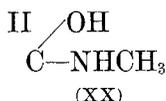
In diesen würde das Wolfram als Zentralatom des komplexen Kations auftreten. Solche Verbindungen konnten nicht beobachtet werden. In der Beziehung verhält sich Wolfram wie das verwandte Molybdän. Das Unvermögen, acht Neutralteile (Isonitril) zu binden, kann hier wie dort<sup>16</sup> nicht allein auf räumliche Verhältnisse zurückgeführt werden, denn die Neutralteile CNR sind nicht bloß voluminöser als die Zyanogruppen, sondern tragen auch zum Unterschied von diesen als Liganden keine elektrischen Ladungen. Wird ihre Bindung allein ihrem Dipolcharakter zugeschrieben, so kann sie nicht so fest wie die der koordinativ gebundenen Ionen sein. Komplexe mit acht Neutralteilen im Koordinationsraum müssen unter sonst gleichen Verhältnissen demnach weniger beständig als Verbindungen mit der gleichen Anzahl von Ionen als Liganden sein. Darauf weist auch die Bildung der zweikernigen Verbindungen C und D (Formel XI und XIV) hin, wie unten weiter ausgeführt wird.

Die im Koordinationsraum gebundenen Isonitrilmoleküle sind in stände, je ein Molekül Wasser oder Alkohol unter dem

<sup>15</sup> E. G. Hartley, Journ. Chem. Soc. London, 97, 1066, F. Hölzl, Monatsh. f. Ch., 48, 71, 690.

<sup>16</sup> F. Hölzl, Monatsh. f. Ch. 48, 709.

katalytischen Einfluß der H-Ionen zu addieren. Es entstehen Hydroxyl-, bzw. Methoxyl-methylamino-kohlenstoffe (XX und XXI),

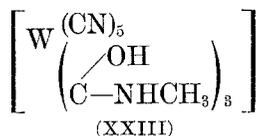
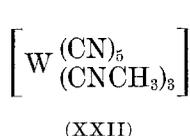


die koordinativ gebunden bleiben. Das Volumen dieser Begleiter ist abermals größer als das der Isonitrilmoleküle. Hiedurch wird anscheinend ihre Abspaltbarkeit aus der Koordinationssphäre erleichtert.

Gerät ein derartiger Ligand außerhalb des Bindungsbereiches des Zentralatoms oder wird er sonstwie zerstört, so wird die frei gewordene Koordinationsstelle durch eine bereits in einem zweiten komplexen Molekül koordinativ gebundene Zyanogruppe besetzt. Es kommt so zur Bildung einer Zyanobrücke zwischen den Kernen des neu entstandenen Komplexes.

Dieser Vorgang wurde bei der Bildung von  $A'$  (Formel VI) und bei Körpern mit fünfwertigem Wolfram beobachtet.

Tritt Oxydation des vierwertigen Zentralatoms in die fünfwertige Stufe ein, so können von diesen Produkten höchstens drei Zyanogruppen methyliert werden. Isonitril bleibt koordinativ gebunden (Typus XXII) und in gleicher Weise wie in den Kom-

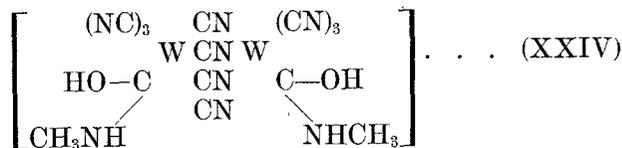


plexen mit vierwertigem Wolfram durch Säuren angreifbar. Bei deren Einwirkung resultieren in wässriger oder methylalkoholischer Lösung Komplexe mit koordinierten Hydroxyl- (Typus XXIII) oder Methoxyl-methylamino-kohlenstoff-Molekülen. Diese (XXIII) sind als Muttersubstanz der Verbindungen  $C$  und  $D$  zu betrachten, die aus je zwei Molekülen XXIII durch Abgabe von einem, bzw. zwei Molekülen  $\text{HO} \cdot \text{C} \cdot \text{NHCH}_3$  und folgender Zyanobrückenbildung entstanden gedacht sein sollen (Formeln XI und XIV). Diese Körper enthalten keine unangegriffenen Isonitrilmoleküle, so daß mit einer gewissen Berechtigung angenommen werden kann, daß eine Abspaltung von Isonitril aus dem Koordinationsraum eines Komplexes über dessen Additionsprodukte (mit Wasser) oder mit Alkohol vor sich geht. Der räumlich größere Ligand verliert nach dieser Darstellung an Haftfestigkeit und tritt aus.

Hiemit steht nicht im Widerspruch, daß die mehrkernigen Körper  $B$  und  $A'$  noch unangegriffenes Isonitril enthalten. Neben diesem ist stets noch Methoxyl-methylamino-Kohlenstoff vorhanden, und man kann es sogar dessen noch weiter verringerter

Bindestigkeit zuschreiben, daß es bereits zur Lostrennung des Additionsproduktes kommen kann, noch ehe alle Isonitrilmoleküle Alkohol addiert haben. Das würde nur die aufgestellte Hypothese bestätigen. Das Resultat eines solchen Verhaltens können vor allem Verbindungen von der Art  $A'$  und  $B$ <sup>17</sup> (Formeln VI und IX) sein.

Die Zahl der möglichen zweikernigen Körper aus den Bausteinen XXIII ist, sobald man keine neuen Liganden einführt, eng beschränkt<sup>18</sup>, denn es sind, bei Aufrechterhaltung der Koordinationszahl Acht und der Einordnung aller Begleiter in die Ecken des Würfels, nur drei verschiedene Zyanobrücken möglich. Zur Aufrichtung der einfachen  $\mu$ -Zyanobrücke kommt es bei der Bildung des Körpers  $C$  nach Abspaltung eines Neutralteiles aus zwei Molekülen XXIII. Werden hieraus zwei Isonitrile oder deren Halbverseifungsprodukte abgesprengt, so tritt die Verbindung der beiden Komplexreste durch eine  $\mu$ -Dizyanobrücke ein. (Körper  $D$ .) Die weitere Abspaltung von HO-C-NHCH<sub>3</sub>-Molekülen und Bildung einer mehrfachen Brücke geht nur schwieriger vor sich; denn die Würfelanordnung der Liganden läßt nur mehrkernige Verbindungen mit einfacher, doppelter oder vierfacher Brückenbindung zu. Deshalb stellt der Körper  $D$  mit der Doppelzyanobrücke einen Haltepunkt im Aufbau der zweikernigen Komplexe aus den zerfallenden Bausteinen XXIII dar. Da bei Einlagerung der Liganden in den Ecken eines Würfels Dreierbrücken ausgeschlossen sind, verlangt die Bildung des nächsten zweikernigen Körpers die Abspaltung von zwei weiteren Molekülen Hydroxyl-methylamino-kohlenstoff aus bevorzugter Lage, denn den austretenden Neutralteilen müssen zwei Zyanogruppen des bereits durch eine Doppelbrücke gehaltenen Komplexes bindgerecht gegenüberliegen. So können sich die beiden Würfel, die bis jetzt eine Kante gemeinsam hatten, mit einer ganzen Fläche berühren. Man erhielte die Verbindung XXIV.



Die Bedingungen zur Bildung dieses Körpers sind nach dem Gesagten relativ selten erfüllt. Deshalb ist auch mit einer entsprechend geringen Ausbeute an XXIV zu rechnen. Der S. 14 erwähnte Rückstand besteht aus den Zerfalls- und Kondensationsprodukten der Komplexe vom Typ. XXIII. Er enthält sicherlich zum Teil auch den durch die Formel XXIV ausgedrückten Körper. Neben diesem sind nach der aufgestellten Theorie dort auch mehr

<sup>17</sup> Bei der Bildung von  $B$  erfolgt gleichzeitig der Austausch von einer CN- gegen eine OH-Gruppe.

<sup>18</sup> Es werden nur die möglichst symmetrischen Anordnungen in Betracht gezogen.

als zweikernige Komplexe mit vorherrschend ein- und zweifachen Zyanobrücken zu erwarten. Schließlich kann die Brückenbildung nach Austritt der  $\text{HO} \cdot \text{C} \cdot \text{NHCH}_3$ -Moleküle infolge der sterischen Hinderung unterbleiben und als neuer Neutralteil Wasser eintreten, so daß auch Aquokomplexe zu gewärtigen sind. Die geringe Menge des angeführten Rückstandes ließ keine Trennungsversuche der einzelnen Komplexe zu.

Körper XXIV stellt das letzte Glied in der Reihe der zweikernigen Kondensationsprodukte aus den Zerfallskörpern der Verbindung XXIII ohne Einführung neuer Liganden dar, falls mit der Achtzähligkeit dieser Komplexe auch die strenge Einordnung aller Liganden in die Ecken eines geraden Würfels verbunden ist.

Es kann aber auch in mehrkernigen Verbindungen höherer Ordnung mit der Koordinationszahl Acht zur Bildung von Dreierbrücken kommen. Liegen vier der kugelförmig gedachten Begleiter in den Ecken der Basisfläche des das Zentralatom umhüllenden Würfels und die vier restlichen Liganden in den Ecken der der Würfelbasis parallelen, jedoch um  $45^\circ$  um die Horizontalachse des Würfels gedrehten quadratischen Fläche, so können an dieses Gebilde von außen durch drei bzw. vier Berührungspunkte bestimmte Tangentialebenen gelegt werden, deren Schnittlinien die Kanten eines von zwei Quadraten und acht Dreiecken begrenzten Körpers darstellen.

Vereinigen sich zwei derartig gebaute komplexe Moleküle nach Abspaltung der entsprechenden drei Liganden mit einer Dreiecksfläche, so bilden sie eine mehrkernige Verbindung höherer Ordnung mit dreifacher Brückenbindung. Neben dieser kann es auch zur Herausbildung von Viererbrücken kommen, sobald zwei achtzählige Moleküle von der angegebenen Bauart unter Austritt von vier Begleitern aus den Ecken einer Quadratfläche sich mit dieser aneinander lagern. Durch diese Möglichkeiten wird die Zahl der denkbaren Reaktionsprodukte bedeutend vermehrt. Da aber die Auffindung mehrkerniger achtzähliger Verbindungen mit drei- oder vierfacher oder nur mit vierfacher Brückenbindung wichtige Schlüsse auf die Anordnungen der Liganden im Koordinationsraum zuläßt, wurden weitere Versuche zur Isolierung der einzelnen Produkte eingeleitet, wovon nach ihrem Abschluß berichtet werden soll.

#### Über die Halbverseifungsprodukte der Isonitrile.

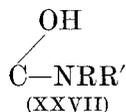
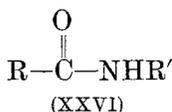
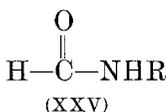
In der Einleitung wurde hervorgehoben, daß die Additionsprodukte der koordinativ gebundenen Isonitrilmoleküle mit je einem Molekül Wasser, bzw. Alkohol, als die in erster Stufe entstehenden Produkte der Isonitrilverseifung in wässriger, bzw. alkoholischer Lösung aufgefaßt werden können. Sie wurden als

Hydroxyl-, bzw. Methoxyl-methylamino-Kohlenstoff (Formel XX und XXI) beschrieben. Ihre Bildung wird gleich der vollständigen Verseifung der Isonitrile im freien Zustand durch Wasserstoffionen katalysiert. Von diesem Standpunkt kann man sich die vollständige Hydrolyse der Karbylamine über die Zwischenprodukte XX und XXI verlaufend vorstellen.

Frei konnten diese Körper nicht beobachtet werden, denn in diesem Zustand ist unter Herausbildung eines vierwertigen Kohlenstoffatoms sofortige Wasseraddition zu  $\text{CH}(\text{OH})_2\text{-NHR}$  zu erwarten, worauf augenblicklich der Zerfall in Ameisensäure und in Alkylamin erfolgt.

Hydroxyl-methylamino-Kohlenstoff wurde bereits als Begleiter des Zentralatoms Molybdän beschrieben, auf die Existenz des Methoxyl-methylamino-Kohlenstoff-Liganden konnte erst gelegentlich der vorliegenden Untersuchungen geschlossen werden. Komplexe mit dem ersten Körper in koordinativer Bindung verhalten sich wie Säuren. Verbindungen in deren Koordinationsraum das Methoxylderivat vorliegt, sind nach den bisherigen Beobachtungen, soweit ihr Charakter durch diesen Liganden bestimmt wird, neutrale Körper. Sie stehen zu den analog gebauten hydroxyl-methylamino-kohlenstoffhaltigen sauren Komplexen etwa im Verhältnis von Estern zu Säuren.

Für die Auffassung, daß die Additionsprodukte als  $\text{HO.C.NHCH}_3$  und nicht als die säureamidartigen Isomere (Typus XXV und XXVI) mit vierwertigem Kohlenstoff vorliegen, sprechen u. a. die folgenden Gründe.



Die Halbhydrolysenprodukte enthalten zweiwertigen Kohlenstoff, da sie sich von Isonitrilen ableiten, denen zweiwertiger Kohlenstoff zugeschrieben wird. Bei der partiellen Verseifung (Wasser- oder Alkoholaddition) ist kein Valenzwechsel anzunehmen, da die entstehenden Produkte unverändert koordinativ gebunden bleiben. Diese Bindung kann nur durch das (zweiwertige) Kohlenstoffatom vermittelt werden, denn durch Stickstoff, der hierfür noch in Betracht gezogen werden könnte, kann man sich leicht Nitril, aber kaum Isonitril komplex gebunden vorstellen. Bei der Laugenbehandlung entwickeln überdies Komplexe mit den Halbverseifungsprodukten im Koordinationsraum Derivate der Isoblausäure. Also muß die Bindung der alkylierten Zyanoreste ebenso wie die der beschriebenen Additionsprodukte an Wolfram durch ein zweiwertiges Kohlenstoffatom vermittelt werden. Somit erscheinen die Körper  $\text{HO.C.NHR}$  und  $\text{CH}_3\text{O.C.NHR}$  als Abkömmlinge der Karbylamine charakterisiert.

Es schließen sonach sowohl die Entstehung der Halbsolvolysekörper, sowie deren Rückverwandlung in Isonitril bei Laugen-

behandlung den säureamidartigen Bau der Verbindungen nach Typus XXV und XXVI aus.

Ebensowenig kann als Ligand eine Verbindung XXVII, deren Bildung aus Isonitril durch Addition von Alkohol von Haus aus äußerst unwahrscheinlich ist, angenommen werden. Dies geht auch aus der Beobachtung hervor, daß Substanzen, die den Liganden  $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}\cdot\text{NHCH}_3$  enthalten, diesem kein abdissoziierendes Wasserstoffion verdanken. Das zeigt sich z. B. im Silbersalz *A'* (Formel VI), das sich von einer Säure ableitet, die Methoxyl-methylamino-Kohlenstoffmoleküle enthält, welche ihre Wertigkeit nicht erhöhen.

Der neutrale Charakter des koordinativ gebundenen Methoxyl-methylamino-Kohlenstoffs zeigt sich ebenso in der Verbindung *A* (Formel V). In ihr sind die sauren Eigenschaften allein durch das Überwiegen der Zyanogruppen über die Valenzzahl des Zentralatoms gegeben. Der in der Zweizahl gebundene Atomkomplex  $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}\cdot\text{NHCH}_3$  erhöht die Wertigkeit der Säure *A* nicht.

#### Z u s a m m e n f a s s u n g.

Die Methylierung der Octozyanowolframsäure führt zu isonitrilhaltigen Komplexen mit vier- oder fünfwertigem Wolfram als Zentralatom.

Unter dem Einfluß von Wasserstoffionen addiert koordinativ gebundenes Isonitril in Lösung ein Molekül Wasser oder Alkohol und bildet



Dieser Vorgang kann als erste die Stufe der Isonitrilverseifung angesehen werden.

Die Additionsprodukte bleiben koordinativ gebunden. Hydroxyl-methylamino-Kohlenstoff dissoziiert aus dem Koordinationsraum ein Wasserstoffion ab und verleiht dem Komplex die Eigenschaften einer starken Säure. Methoxyl-methylamino-Kohlenstoff ist hierzu nicht befähigt, seine Einführung als Liganden ändert den Charakter der komplexen Verbindung nicht.

Die Alkylierung schreitet bei Anwendung von Silbersalz und Jodmethyl nicht über alle acht Zyanogruppen fort. Es können daher nur saure esterartige Verbindungen oder höchstens Nicht-elektrolyte, aber keine Salze mit komplexen wolframhaltigen Kation gewonnen werden.

Die Isonitrilmoleküle können aus dem Koordinationsraum schrittweise eliminiert werden. In saurer Lösung geschieht dies über die Halbsolvolyseprodukte des Karbylamins. Nach dem Austritt eines solchen Neutralteiles tritt die Bildung mehr- und vor allem zweikerniger Verbindungen ein. Die Kerne können durch einfache, doppelte oder vierfache Zyanobrücken verbunden

werden, falls alle acht Liganden in den Ecken eines Würfels eingelagert sind. Bei besonderer Anordnung der Begleiter kann auch das Auftreten von dreifachen Brückenbindungen erwartet werden.

Herrn Professor Dr. Anton Skrabal und Herrn Professor Dr. Franz Faltis sei an dieser Stelle für die Förderung der vorliegenden Arbeit durch Erteilung wertvoller Anregungen und Hinweise der aufrichtigste Dank ausgesprochen.

---