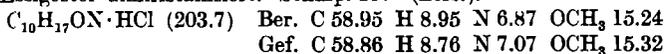


Hydrochlorid: Eine Lösung der Base XIX in absol. Äther wird mit der ber. Menge Chlorwasserstoff in absol. Methanol unter Eiskühlung versetzt und das ausgeschiedene Salz aus Essigester umkristallisiert. Schmp. 107° (Zers.).



Durch überschüss. wäßr. Salzsäure wird das Salz bei Raumtemperatur allmählich gespalten. Wenn man die Lösung nach etwa 24 Stdn. i. Vak. abdampft, so bleibt das bereits oben beschriebene Hydrochlorid der Base X zurück, welches nach dem Umkristallisieren aus Essigester unter Zusatz von etwas Alkohol bei 134° schmilzt. Die Ausb. ist nahezu quantitativ.

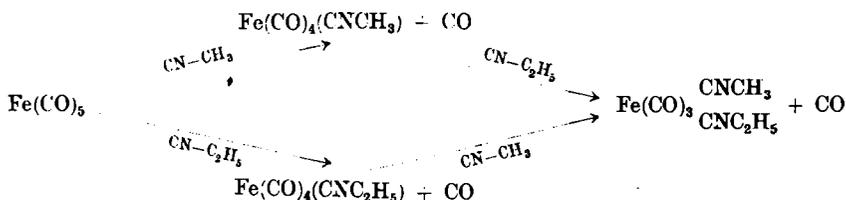
85. Walter Hieber und Dietwulf von Pigenot: Über Metallcarbonyle, 71. Mitteil.¹⁾: Substitutionsreaktionen von Eisencarbonylen mit Isonitrilen II¹⁾

[Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München]
(Eingegangen am 1. Oktober 1955)

Reaktionen des Eisenpentacarbonyls mit Isonitrilen führen stets zu denselben disubstituierten Derivaten, auch wenn man 2 verschiedene Isonitrilkomponenten in wechselnder Reihenfolge in die $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -Molekel einführt; Stereoisomere treten nicht auf. Weiterhin werden die Substitutionsreaktionen noch anderer Eisencarbonylverbindungen wie des $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{J}_2$ und des $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$ mit Isonitrilen, sowie das chemische Verhalten der isonitril-substituierten Eisencarbonyle untersucht.

1. Disubstituierte Eisencarbonyle mit verschiedenen Isonitrilkomponenten

In einer vorhergehenden Abhandlung¹⁾ wurde über Reaktionen reiner Eisencarbonyle mit Isonitrilen berichtet, die zu echten mono- und di-substituierten Derivaten des Eisenpentacarbonyls führen. Im weiteren Verlauf dieser Untersuchungen wurde geprüft, inwieweit bei den Di-isonitril-tricarbonylen, $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{CNR})_2$, Isomere auftreten. Auf Grund der Infrarotspektren soll nämlich das Eisenpentacarbonyl die Struktur einer trigonalen Bipyramide besitzen²⁾. Bei disubstituierten Eisencarbonylen des erwähnten Typs wäre darnach eine Stereoisomerie in der Art einer Axial- und Kantenstellung der beiden Substituenten denkbar. Tatsächlich wurden jedoch disubstituierte Isomere nicht beobachtet, und zwar auch nicht bei Disubstitutionsprodukten mit verschiedenen Isonitrilkomponenten, wie dem Methylisonitril-äthylisonitril-tricarbonyl-eisen, für dessen Bildung sich die folgenden 2 Möglichkeiten ergeben:

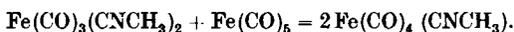


¹⁾ 70. Mitteil.: W. Hieber u. D. v. Pigenot, *Chem. Ber.* **89**, 193 [1956].

²⁾ R. K. Shelton u. K. S. Pitzer, *J. Amer. chem. Soc.* **72**, 1107 [1950].

Die nach beiden Methoden erhaltenen Substanzen erwiesen sich als identisch, wie durch Schmelzpunkt (60°), Misch-Schmelzpunkt, Kristallform und Debyeogramm gezeigt werden konnte. Natürlich beweist dieses Ergebnis noch nicht streng die Nichtexistenz von Raumisomeren bei disubstituierten Derivaten des Eisenpentacarbonyls*); bereits ein räumlicher Stellungswechsel kann das Nichtauftreten von Stereoisomeren erklären. So existieren auf dem Gebiet der CO-Komplexe oktaedrischer Struktur auch keine Raumisomeren bei den Eisentetracarbonyl-halogeniden, während bei entsprechenden Verbindungen des Osmiums³⁾ solche aufzutreten scheinen.

Wie leicht ein Austausch von CO mit Isonitrilmolekeln tatsächlich erfolgt, zeigt auch die Reaktion des Disubstitutionsprodukts mit Eisenpentacarbonyl, die bei 70° zum Monosubstitutionsprodukt führt:

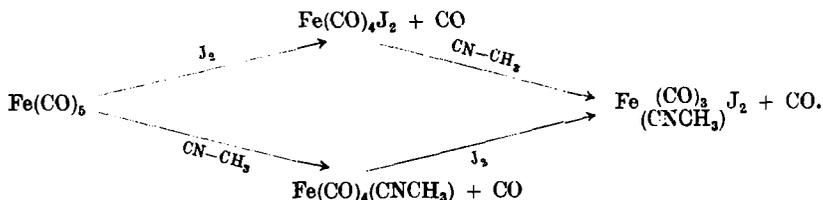


Ähnliche Austauschreaktionen wurden nach vorläufigen Untersuchungen bei partiell isonitril-substituierten Nickelcarbonylen beobachtet⁴⁾.

2. Isonitril-substituierte Eisencarbonyljodide

Es wurde nun untersucht, inwieweit sich einige der charakteristischsten Reaktionen des Eisenpentacarbonyls auf seine isonitril-substituierten Derivate übertragen lassen. Eindeutig verläuft indessen nur die Reaktion mit Jod, die beim $\text{Fe}(\text{CO})_5$ bekanntlich zum Eisentetracarbonyljodid führt. Analog zu dessen Bildungsweise fällt aus der ätherischen Lösung von Mono-methylisonitril-tetracarbonyl-eisen bei Zugabe der berechneten Menge Jod unter CO-Entbindung ein monosubstituiertes Carbonyljodid, das Eisen-mono-methylisonitril-tricarbonyljodid, $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{CNCH}_3)\text{J}_2$, aus.

Für dessen Darstellung kommen wiederum zwei Wege in Betracht, die sich auch präparativ durchführen lassen:



Auch hier waren die auf beiden Wegen erhaltenen Substanzen nach Schmelzpunkt, Misch-Schmelzpunkt und Debyeogramm identisch.

Da die Umsetzung von Carbonyljodid mit Isonitril die bessere Ausbeute ergab, wurden Di- und Trisubstitutionsprodukte nach diesem Verfahren

*) Messungen des Dipolmoments derartiger Derivate sind z. Zt. im Gang.

³⁾ W. Hieber u. H. Stallmann, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 75, 1474 [1942].

⁴⁾ E. Böckly, *Dissertat.* T.H. München 1952.

dargestellt. So erhält man durch Umsetzung mit 2 Molekeln Methylisonitril das braune Eisen-bis-[methylisonitril]-dicarbonyl-jodid,



Mehr als 2 CO ließen sich jedoch durch Methylisonitril auf diesem Wege nicht mehr substituieren. Dagegen gelang die Darstellung eines Tri-isonitril-monocarbonyl-jodids, $\text{Fe}(\text{CO})(\text{CNR})_3\text{J}_2$, mit dem reaktionsfähigeren *p*-Anisylisonitril ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$).

Somit sind sämtliche Derivate des Eisencarbonyljodids mit 1–3 Moll. Isonitril an Stelle von CO bekannt⁵⁾. Sie sind stets gut kristallisiert und auch hinsichtlich ihrer braunroten Farbe dem $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{J}_2$ ähnlich. Nur das Monomethylisonitril-Derivat ist noch schmelzbar (Schmp. 115–120°), die höher substituierten nicht mehr. Die thermische Stabilität der isonitril-substituierten Carbonyljodide ist demnach größer als die des reinen $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{J}_2$, das sich oberhalb 70° langsam unter Abgabe von CO zersetzt⁶⁾. Die Substitutionsprodukte werden mit steigendem Isonitrilgehalt in organischen Mitteln zunehmend schwerer löslich, gegenüber Wasser verhalten sie sich indifferent.

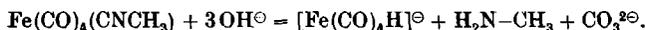
3. Zum chemischen Verhalten der isonitril-haltigen Eisencarbonyle

Die Reaktionsfähigkeit gegenüber Pyridin, die beim Eisentetracarbonyljodid über das grüne $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Py}_2\text{J}_2$ zur völligen Eliminierung des Kohlenoxyds führt, nimmt bei isonitril-substituierten Carbonyljodiden in zunehmendem Maße ab. So gelang es z. B. nicht mehr, aus dem Tris-[*p*-anisylisonitril]-monocarbonyl-eisen(II)-jodid mit Pyridin oder Jod-Pyridin-Lösung die letzte Molekel CO zu verdrängen. Mit dem Eintritt des Isonitrils wird demnach die Stabilität der Verbindungen wesentlich gesteigert.

Beim Erhitzen von Eisentetracarbonyljodid mit halogenbindendem Beimetall unter CO-Druck erhält man Eisenpentacarbonyl⁷⁾. Ein entsprechend durchgeführter Versuch mit dem Monoisonitril-tricarbonyl-eisen-jodid, der zu $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{CNCH}_3)$ hätte führen können, gelang jedoch nicht.

Jedenfalls zeigt sich so, daß die isonitril-substituierten Carbonyljodide bei weitem nicht mehr so wandlungsfähig sind wie das $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{J}_2$.

Schließlich lag es im Hinblick auf die Basenreaktion des Eisenpentacarbonyls, die zum Eisencarbonylwasserstoff führt, nahe, auch das Verhalten der isonitril-substituierten Eisencarbonyle gegenüber starken Basen zu untersuchen. Hierbei tritt indessen alsbald Verseifung des Isonitrils unter Bildung von Amin ein; für das monosubstituierte Methylisonitril-Derivat ergibt sich z. B.



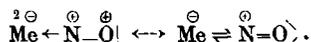
Das Methylamin ist in der alkalischen Lösung nachweisbar; nach dem Ansäuern wird Carbonylwasserstoff frei.

⁵⁾ Hinzu kommt noch die CO-freie Tetra-methylisonitril-Verbindung $\text{Fe}(\text{CNCH}_3)_4\text{J}_2$ nach Versuchen von E. Böckly, vergl. W. Hieber, *Angew. Chem.* **62**, 369 [1950]. – Auch ältere Autoren beschreiben Tetra- und Hexaisonitril-Komplexe; vergl. ferner Anm. 8. ⁶⁾ W. Hieber u. A. Wirsching, *Z. anorg. allg. Chem.* **245**, 57 [1940].

⁷⁾ W. Hieber u. H. Lagally, *Z. anorg. allg. Chem.* **245**, 295 [1940].

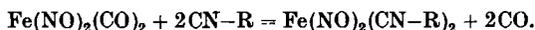
4. Substitutionsreaktionen des Eisennitrosylcarbonyls

Vor einiger Zeit berichteten L. Malatesta und A. Sacco über „Nitrosylisonitrile des Eisens und Kobalts“⁸⁾. Unsere diesbezüglichen, schon früher⁹⁾ angestellten Versuche sollen daher im folgenden in Kürze hauptsächlich nur insoweit beschrieben werden, als es sich um Reaktionen und Derivate des Eisennitrosylcarbonyls mit aliphatischen Isonitrilen handelt, während die genannten Autoren Untersuchungen mit aromatischen Isonitrilen durchführten. Die theoretischen Erörterungen von Malatesta und Sacco geben kein klares Bild, insbesondere nicht von unseren eigenen Anschauungen und experimentellen Ergebnissen, auf die sie sich beziehen¹⁰⁾. Die Bindungsweise der NO-Gruppe in den diskutierten Komplexen kann nur durch Grenzformeln ausgedrückt werden, von denen keine für sich allein zur Beschreibung des wirklichen Bindungszustands genügt:



NO[⊖], entspr. $\text{N} _ \text{O}^{\ominus} \leftrightarrow \text{N} = \overset{\ominus}{\text{O}}$, ist also durch eine bzw. zwei Elektronenpaarbindungen gebunden. Bei den angegebenen Ladungen handelt es sich um „formale Ladungen“, nicht um die tatsächliche Ladungsverteilung. Damit erledigen sich gewisse Einwände gegen unsere früheren Anschauungen.

Die Reaktionen des Eisennitrosylcarbonyls mit Isonitrilen verlaufen in indifferenten Mitteln außerordentlich lebhaft und führen unter Substitution der beiden CO-Molekeln zu Eisen-dinitrosyl-diisonitrilen:



Es konnte auf diese Weise die Methyl-, Äthyl- und Phenyl-Verbindung gefaßt werden. Die Substanzen kristallisieren in sehr charakteristischen, bis cm-langen, verfilzten, rotbraunen Nadeln. Gegenüber dem Eisennitrosylcarbonyl ist eine erhebliche Stabilitäts-erhöhung eingetreten. Die hydrophoben, in organischen Mitteln meist leicht löslichen Verbindungen werden an der Luft nur langsam zersetzt; Mineralsäuren wirken dagegen unter gleichzeitiger Bildung von Fe²⁺ unter Entbindung von NO neben N₂ und N₂O ein. Bemerkenswert ist die leichte Schmelzbarkeit des Äthylisonitril-Derivats (Schmp. 97°), während die Methyl- und Phenyl-Verbindungen sich oberhalb 120° langsam zersetzen. Auch bei den isonitril-substituierten Eisencarbonylen zeigen die Äthylverbindungen den niedrigsten Schmelzpunkt¹⁾.

Das Ergebnis entspricht durchaus dem Verhalten des Eisennitrosylcarbonyls gegenüber Aminen, wobei gleichfalls echte Substitution unter Ersatz der beiden CO-Molekeln gegen Amine wie Pyridin und o-Phenanthrolin eintritt¹¹⁾.

Beschreibung der Versuche

Äußerste Reinheit der Reaktionskomponenten und peinlichster Sauerstoffausschluß sind für die Durchführung der Versuche unerläßlich. Im übrigen wird bezüglich der Arbeitsweise, der Isolierung und Analyse der festen Reaktionsprodukte auf die früher¹⁾ beschriebene Methodik verwiesen.

⁸⁾ Z. anorg. allg. Chem. 274, 341 [1953].

⁹⁾ D. v. Pigenot, Dissertat. T.H. München 1952, und l. c. S. 342.

¹⁰⁾ Vergl. hierzu unsere mehrfachen Erörterungen der Bindungsfragen, z. B. W. Hieber, F. Seel u. H. Schneider, Chem. Ber. 85, 647 [1952], die natürlich sinngemäß auch für NO-Komplexe gelten; so zuletzt Angew. Chem. 67, 211 [1955] (Vortragsbericht).

¹¹⁾ W. Hieber u. J. St. Anderson, Z. anorg. allg. Chem. 211, 132 [1933].

1. Gemischte, disubstituierte Eisencarbonyle: Methylisonitril-äthylisonitril-tricarbonyl-eisen

α) Aus $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{CNC}_2\text{H}_5)$: 1.32 g (5.92 mMol) $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{CNC}_2\text{H}_5)$ werden mit 0.33 ccm (5.92 mMol) Methylisonitril im evak. Einschmelzrohr 3 Stdn. auf 80–90° erwärmt. Beim Abkühlen scheiden sich bräunliche Kristalle aus. Nach Abdestillieren der flüchtigen Bestandteile kristallisiert man aus warmem Petroläther (Sdp. 30–50°) durch Kühlen mit Kältemischung um. Die bräunlichen Nadeln des Rohprodukts lassen sich durch Hochvakuumsublimation bei 60° unter nur geringer Zersetzung reinigen.

β) Aus $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{CNCH}_3)$: Dieselbe Substanz läßt sich nach gleichem Verfahren aus 2.09 g (10 mMol) $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{CNCH}_3)$ und 0.74 ccm (10 mMol) Äthylisonitril in 6stdg. Reaktion bei 80–90° isolieren. Die Identität beider Produkte konnte durch Schmp., Misch-Schmp. und Pulverdiagramm nach Debye-Scherrer bewiesen werden.

Schwach gelbliche Nadeln (aus Petroläther) oder rechteckige Blättchen (aus Methanol durch Fällen mit Wasser) mit gerader Auslöschung unter dem Polarisationsmikroskop. Die Substanz schmilzt oberhalb von 60° unter Zersetzung und ist leicht löslich in Benzol, Äther, Chloroform und Äthanol, weniger in Methanol und schwer löslich in kaltem Petroläther. Jod-Pyridin zersetzt unter CO-Entwicklung.

$\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{CNC}_2\text{H}_5)$ (CNC₂H₅) (236.0) Ber. Fe 23.66 N 11.87 Gef. Fe 23.9 N 11.8

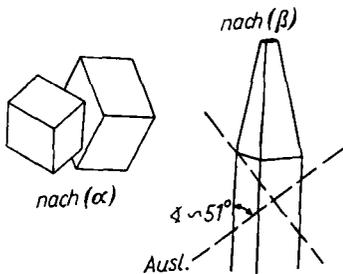
2. Isonitril-substituierte Eisencarbonyljodide

a) Monomethylisonitril-tricarbonyl-eisen(II)-jodid

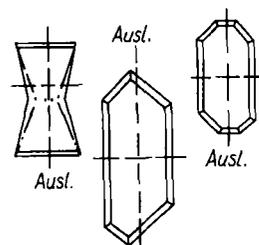
α) Umsetzung von $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{CNCH}_3)$ mit J_2 : Zu einer Lösung von 1.045 g (5 mMol) Monomethylisonitril-tetracarbonyl-eisen in 5 ccm absol. Äther wird im Verlauf von 1 Stde. eine Lösung von 1.27 g (10 mg-Atome) Jod in 20 ccm absol. Äther langsam zugetropft. Unter CO-Entwicklung scheidet sich nach einiger Zeit ein dunkelbrauner Niederschlag aus, der abfiltriert, mit Äther gewaschen und i. Vak. getrocknet wird.

β) Umsetzung von $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{J}_2$ mit CNCH_3 : 2.11 g (5 mMol) Eisentetracarbonyljodid werden in möglichst wenig absol. Äther gelöst (ca. 5 ccm) und in die filtrierte Lösung im Verlauf von 1 Stde. 0.205 ccm (5 mMol) Methylisonitril in 10 ccm Äther zugetropft. Nach beendeter Gasentwicklung läßt man noch 1 Stde. stehen, filtriert die in großen Kristallbüscheln sich abscheidende Substanz ab, wäscht und trocknet wie oben. Aus dem Filtrat lassen sich durch Verdunsten des Äthers noch weitere Fraktionen gewinnen. — Die Identität beider Substanzen wurde wie bei der vorhergehenden Verbindung festgestellt.

Dunkel-rotbraune Würfel (nach α) oder prismatische Nadeln mit pyramidenförmigen Spitzen (nach β). Die Nadeln zeigen Pleochroismus (hell-dunkelbraun) und löschen unter dem Polarisationsmikroskop im Winkel von ungefähr 51° zur langen Kante aus (Abbild. 1).



Abbild. 1. Monomethylisonitril-tricarbonyl-eisen(II)-jodid



Abbild. 2. Bis-[methylisonitril]-dicarbonyl-eisen(II)-jodid

Die Substanz zersetzt sich ab 115° unter Gasentwicklung und gleichzeitigem Schmelzen. Sie ist leicht löslich in Alkohol und Aceton, mäßig in Äther und schwer löslich in Petroläther; gegenüber Wasser verhält sie sich indifferent. Mit Jod-Pyridin konnten auch bei längerem Kochen nur ca. 2.4 Moll. CO pro Mol. Substanz freigesetzt werden.

Zur Analyse wurde mit Persulfat aufgeschlossen, Jod gravimetrisch als AgJ und im Filtrat Eisen wie üblich bestimmt.

$\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{CNCH}_3)_2$ (434.8) Ber. Fe 12.85 N 3.22 J 58.38 Gef. Fe 12.56 N 3.40 J 58.5

b) Bis-[methylisonitril]-dicarbonyl-eisen(II)-jodid

2.10 g (5 mMol) Eisentetracarbonyljodid werden in 250 ccm absol. Äther gelöst und unter Schütteln eine Lösung von 0.54 ccm (10 mMol) Methylisonitril in 10 ccm absol. Äther langsam zugetropft. Nach beendeter Gasentwicklung läßt man noch 2 Stdn. stehen. Beim Eindunsten des Äthers scheidet sich das Disubstitutionsprodukt ab; man filtriert, wäscht mit Äther und trocknet im Vakuum.

Dunkelbraune, geruchlose Blättchen mit gerader Auslöschung (Abbild. 2). Die Substanz zersetzt sich über 130° allmählich ohne zu schmelzen; sie ist leicht löslich in Aceton und Chloroform, mäßig in Benzol, Dioxan und Äther, schwer löslich in Alkoholen und Petroläther.

Mit Jod-Pyridin konnte auch bei 70° das CO nicht völlig freigesetzt werden.

$\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CNCH}_3)_2\text{J}_2$ (448.8) Ber. Fe 12.47 N 6.26 Gef. Fe 12.3 N 6.37

c) Tris-[*p*-anisylisonitril]-monocarbonyl-eisen(II)-jodid

In eine Lösung von 2.37 g (17.5 mMol) *p*-Anisylisonitril in 200 ccm absol. Äther wird langsam eine filtrierte äther. Lösung von 2.38 g (5.67 mMol) Eisentetracarbonyljodid eingetropft und nach beendeter Gasentwicklung von einer geringen Menge eines krist. Niederschlages abfiltriert. Aus dem Filtrat scheidet sich bei langsamem Eindunsten das Trisubstitutionsprodukt in großen, rotbraunen, geruchlosen Prismen und Nadeln ab, die mit Äther gewaschen und getrocknet werden.

Die Substanz zersetzt sich über 140° ohne zu schmelzen, ist leicht löslich in Chloroform, mäßig in Aceton und schwer löslich in Alkoholen, Äther, Dioxan, Benzol, Essigester usw.

Mit Jod-Pyridin tritt auch in der Siedehitze keine Gasentwicklung mehr ein.

$\text{Fe}(\text{CO})(\text{CN}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_3\text{J}_2$ (737.1) Ber. Fe 7.58 N 5.70 Gef. Fe 7.47 N 5.61

3. „Basenreaktion“ isonitril-substituierter Eisencarbonyl

2.67 g $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{CNCH}_3$ wurden unter peinlichem Luftausschluß mit einer Lösung von 6.7 g Natriumhydroxyd in 13 ccm Wasser geschüttelt, entspr. dem Ansatz zur Darstellung des Eisencarbonylwasserstoffs¹²). Das Reaktionsgemisch wurde dabei auf 35° gehalten; nach 4 Stdn. war noch keine Reaktion erkennbar. Nach Zugabe von 10 ccm Methanol bildete sich sofort eine homogene, allmählich dunkler werdende Lösung. Nach insgesamt 6stdg. Schütteln wurde geöffnet, wobei Methylamin und Ammoniak nachgewiesen werden konnten. Beim Ansäuern der Lösung entwickelte sich Eisencarbonylwasserstoff.

4. Eisen-nitrosylisonitrile

a) Dinitrosyl-bis-[methylisonitril]-eisen: In eine Zweischenkelapparatur werden unter absolutem Luftabschluß 1 ccm Eisennitrosylcarbonyl in 10 ccm absol. Äther mit 2 ccm Methylisonitril (entspr. 4 Moll. pro Mol. $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CO})_2$) einkondensiert. Beim Auftauen setzt die Reaktion unter Gasentwicklung und Braunfärbung der Lösung ein. Nach 4 Stdn. werden alle flüchtigen Bestandteile i. Vak. abdestilliert, der nur mehr wenig luftempfindliche Rückstand portionsweise im N_2 -Gegenstrom mit je 3 ccm Äther ausgezogen und das Filtrat tropfenweise mit dem doppelten Volumen Petroläther (Sdp. $30-50^\circ$) versetzt. Die gut kristallisierte Substanz wird abfiltriert und i. Vak. getrocknet.

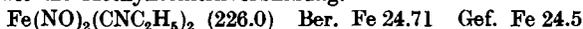
Schmale, voluminöse, tiefrotbraune Nadeln mit nur schwachem Isonitrilgeruch, die leicht löslich in Äther, Aceton, Alkohol und Benzol, schwer löslich in Petroläther und indifferent gegen Wasser sind. Mineralsäuren und Jod-Pyridin zersetzen unter Entbindung des NO. Die Substanz ist nicht schmelzbar und zersetzt sich zwischen 150 und 200° .

$\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CNCH}_3)_2$ (198.0) Ber. Fe 23.25 C 24.25 H 3.06 N 28.31 NO 30.32
Gef. Fe 23.3 C 24.4 H 3.2 N 28.3 NO 30.6

¹²) Vergl. W. Hieber u. H. Vetter, Z. anorg. allg. Chem. **212**, 145 [1933].

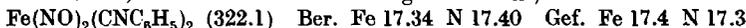
b) Dinitrosyl-bis-[äthylisonitril]-eisen: Darstellung wie die vorhergehende Verbindung aus 0.5 ccm Eisennitrosylcarbonyl in 10 ccm Petroläther und 1.5 ccm Äthylisonitril. Zur Reinigung wird aus Petroläther umkristallisiert.

Rotbraune, voluminöse Nadeln, die bei 97–97.5° schmelzen, sonst in Aussehen und Eigenschaften wie die Methylisonitrilverbindung.



c) Dinitrosyl-bis-[phenylisonitril]-eisen: Darstellung wie vorherstehend aus 0.8 ccm Eisennitrosylcarbonyl in 10 ccm Äther und 4.5 ccm Phenylisonitril.

Schmale, tiefrotbraune Nadeln mit schwachem Geruch nach Phenylisonitril. Löslichkeit ähnlich dem $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CNCH}_3)_2$. Dieselbe Verbindung wurde von Malatesta und Sacco auf anderen, hiervon verschiedenen Wegen erhalten⁸⁾.



86. Walter Hieber und Dietwulf von Pigenot: Über Metallcarbonyle, 72. Mittel.¹⁾ Über Isonitril-pentacarbonyle der Chromgruppe, mit einem Überblick über isonitril-substituierte Metallcarbonyle

[Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München]
(Eingegangen am 1. Oktober 1955)

Substitutionsreaktionen der Hexacarbonyle der Chromgruppe mit aromatischen Isonitrilen wie *p*-Anisylisonitril führen unter scharfen Bedingungen zu monosubstituierten Derivaten, entspr. $\text{Me}(\text{CO})_5(\text{p-CN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3)$ [Me = Cr, Mo, W]. Die Isonitril-pentacarbonyle sind hinsichtlich ihrer Eigenschaften untereinander sehr ähnlich; die Extinktionskurve der Wolframverbindung entspricht weitgehend derjenigen des Hexacarbonyls. – Die Ergebnisse der bisherigen Untersuchungen über isonitril-substituierte Metallcarbonyle werden in einer Übersicht zusammengefaßt.

1. Isonitril-substituierte Derivate der Hexacarbonyle der Chromgruppe

Bereits früher²⁾ wurde festgestellt, daß Reaktionen mit den Hexacarbonylen der Chromgruppe erheblich schwieriger und erst unter wesentlich extremen Bedingungen verlaufen als bei den Kohlenoxydverbindungen der Metalle der Eisengruppe. Die Festigkeit der Metall-CO-Bindung fällt in der Reihe Cr → Fe → Ni rasch ab. Dementsprechend lassen sich auch Isonitrile in die Hexacarbonyle nur unter sehr energischen Bedingungen einführen.

Speziell mit Chromhexacarbonyl konnte eine Substitution mit Methylisonitril bei 100° selbst in tagelanger Reaktion noch nicht herbeigeführt werden. Höhere Versuchstemperaturen scheiden wegen der alsdann eintretenden Zersetzung des Methylisonitrils aus. So mußten die leichter reagierenden aromatischen Isonitrile herangezogen werden, und zwar wurden Versuche mit *p*-Anisylisonitril durchgeführt; denn Phenylisonitril erwies sich wegen seiner Polymerisationstendenz bei höherer Temperatur und langer Reaktionsdauer ebenfalls als ungeeignet. Verwendet man Toluol als Lösungsmittel, so reagiert das

¹⁾ 71. Mittel.: W. Hieber u. D. v. Pigenot, Chem. Ber. 89, 610 [1956], voranstehend.

²⁾ W. Hieber, W. Abeck u. H. K. Platzer, Z. anorg. allg. Chem. 280, 241 [1955]; W. Hieber u. F. Mühlbauer, Z. anorg. allg. Chem. 221, 337 [1935].