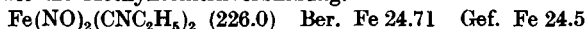


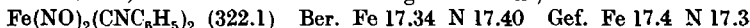
b) Dinitrosyl-bis-[äthylisonitril]-eisen: Darstellung wie die vorhergehende Verbindung aus 0.5 ccm Eisennitrosylcarbonyl in 10 ccm Petroläther und 1.5 ccm Äthylisonitril. Zur Reinigung wird aus Petroläther umkristallisiert.

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

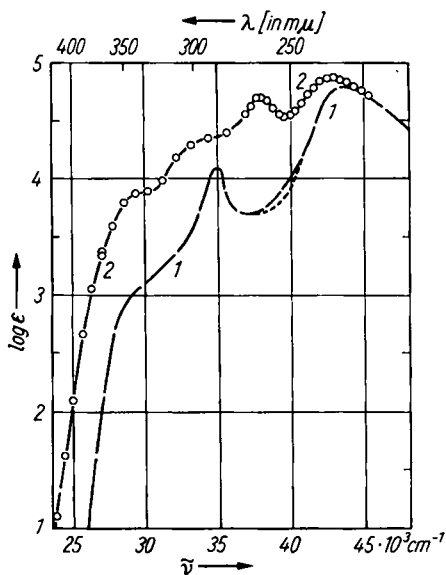
¹⁾ 71. Mittel.: W. Hieber u. D. v. Pigenot, Chem. Ber. 89, 610 [1956], voranstehend.

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].

p-Anisylisonitril mit Chromhexacarbonyl im Einschmelzrohr bei ca. 130°. Man erhält nach Sublimation ein farbloses monosubstituiertes Produkt, $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{CN}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OCH}_3)$, das zum Unterschied von Chromcarbonyl bei gewöhnlicher Temperatur in Toluol löslich ist und bei 107° schmilzt, während sich das Hexacarbonyl ohne zu schmelzen oberhalb 130° zersetzt. Die Schmelzpunktniedrigung erklärt sich durch die Einführung des die Symmetrie störenden Substituenten³⁾.

Auch die Hexacarbonyle des Molybdäns und Wolframs zeigen ein dem Chromcarbonyl entsprechendes Verhalten, nur tritt hier die Substitution mit dem Anisylisonitril etwas leichter, d. h. bei kürzerer Reaktionsdauer ein. Die Verbindungen müssen im übrigen ebenso wie diejenige des Chroms dargestellt werden und sind wie diese farblos, sublimierbar und schmelzbar.

Die *p*-Anisylisonitril-pentacarbonyle der Chromgruppe zeigen durchaus analoges Verhalten, auch hinsichtlich ihrer Kristallform, wie auch die Hexacarbonyle selbst untereinander isomorph sind. Wie bei den isonitril-substituierten Eisencarbonylen⁴⁾ entspricht auch der Verlauf der Extinktionskurven der isonitril-substituierten Hexacarbonyle weitgehend dem der reinen Carbonyle, wie der Vergleich des Absorptionsspektrums des $\text{W}(\text{CO})_5(\text{CN}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OCH}_3)$ mit dem des $\text{W}(\text{CO})_6$ ⁵⁾ zeigt (Abbild. 1). Die Einführung des aromatischen Isonitrils bewirkt wiederum eine gegenüber dem reinen Carbonyl wesentlich höhere Extinktion. Auch die Lichtempfindlichkeit der Lösung tritt besonders bei geringen Extinktionen in Erscheinung.



Abbild. 1. Absorptionsspektren von $\text{W}(\text{CO})_6$ (1) und $\text{W}(\text{CO})_5(\text{CN}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OCH}_3(p))$ (2) in Äthanol

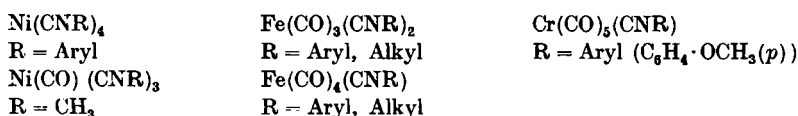
³⁾ Vergl. B. Eistert, *Chemismus und Konstitution*, F. Enke, Stuttgart 1948, S. 217.

⁴⁾ W. Hieber u. D. v. Pigenot, *Chem. Ber.* **89**, 193 [1956].

⁵⁾ G. Milazzo u. G. Scheibe, *Z. physik. Chem., Abt. B* **81**, 431 [1936]. Die Extinktionskurve des $\text{W}(\text{CO})_6$ wurde auf den hier verwendeten Maßstab umgezeichnet.

2. Überblick über die isonitril-substituierten Metallcarbonyle

Die Reaktionsfähigkeit der Metallcarbonyle nimmt allgemein in der Reihe der geradzahligten Metalle Ni → Fe → Cr erheblich ab⁶⁾. Dementsprechend ist die Substituierbarkeit des Kohlenoxyds durch Isonitril, wie auch der Grad der Substitution abgestuft; aromatische Isonitrile reagieren ferner leichter als aliphatische. Nur mit Nickelcarbonyl führt die Umsetzung mit aromatischen Isonitrilen zu totalsubstituierten Derivaten, den reinen Tetraisonitril-Metallverbindungen, während mit aliphatischem Isonitril das Triisonitril-mono-carbonyl entsteht⁷⁾; mit Eisencarbonylen bilden sich Isonitrilcarbonyle mit wenigstens noch 3 Moll. CO pro Metallatom, mit den Hexacarbonylen der Chromgruppe nur noch Monoisonitril-pentacarbonyle mit aromatischem Isonitril:



Somit besitzen isonitril-substituierte Metallcarbonyle, soweit es sich um Verbindungen von Metallen gerader Ordnungszahl handelt, stets den dem betr. Carbonyl maximaler CO-Stufe entsprechenden Bautyp. Auch vom Eisen leiten sich nur einkernige Isonitrilcarbonyle ab, den CO-ärmeren Eisencarbonylen entsprechende mehrkernige isonitril-haltige Verbindungen sind nicht bekannt.

Diese Gesetzmäßigkeit gilt auch für derartige Verbindungstypen anderer Isonitril- und CO-Stufe, wie den Triisonitril-tricarbonyl⁸⁾ und den Hexaisonitril-chrom- und -molybdänverbindungen⁹⁾, echten Derivaten der betr. Hexacarbonyle, die auf von den erwähnten Substitutionsreaktionen verschiedenen Wegen, unter anderen Stabilitätsbedingungen, erhalten werden. In allen Fällen ist Resonanz zwischen den Metall-Kohlenstoff-Bindungen, je nach Art der Liganden, anzunehmen; doch bringt das koordinativ gebundene Isonitril schon einen mehr polaren Charakter in die Molekel hinein, besonders wenn es sich um ein aromatisches Isonitril handelt. Die Eigenschaften und die gegenüber den reinen Metallcarbonylen wesentlich eingeschränkte chemische Wandlungsfähigkeit stehen damit in Zusammenhang.

Völlig verschieden von den Carbonylen der geradzahligten Metalle ist das Verhalten des dimeren Kobaltcarbonyls gegenüber Isonitrilen. Hierbei entstehen keine Substitutionsprodukte, die sich vom zweikernigen Carbonyl unter Erhaltung des Formeltyps ableiten; vielmehr kommt hier die bevor-

⁶⁾ Vergl. so das Verhalten gegenüber Halogenen, den Trihalogeniden der Phosphorgruppe, Phosphinen u. a. Dagegen ist das Verhalten gegenüber N- und O-Basen (Aminen, Alkoholen usw.) nicht ohne weiteres vergleichbar, da diese Reaktionen mit Fe- und Co-Carbonylen nicht, wie früher interpretiert, Substitutionen sind, sondern zu Verbindungen ionogener Struktur mit Carbonylmetallat-Anionen führen. Vergl. W. Hieber, *Angew. Chem.* **64**, 466 [1952] und Anm. 10.

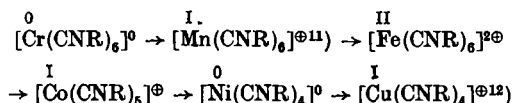
⁷⁾ W. Hieber u. E. Böckly, *Z. anorg. allg. Chem.* **262**, 344 [1950].

⁸⁾ W. Hieber, W. Abbeck u. H. K. Platzer, l. c.²⁾, S. 255.

⁹⁾ L. Malatesta, A. Sacco u. Mitarbb., *Gazz. chim. ital.* **82**, 516, 548 [1952].

zugte Bildungstendenz edelgaskonfigurierter Verbindungen in der Entstehung ionogen gebauter Pentaizonitrilo-kobalt(I)-tetracarbonylo-kobaltate(-I), $[\text{Co}(\text{CNR})_5]^\oplus[\text{Co}(\text{CO})_4]^\ominus$, zum Ausdruck¹⁰⁾.

Betrachtet man über den Rahmen der isonitril-substituierten Metallcarbonyle hinaus die Maximaltypen der bisher bekannten Isonitrilkomplexe der 3d-Metalle, so kann man folgende Reihe von Verbindungen mit abgeschlossener Schale aufstellen:



In allen Fällen ist somit das Vorliegen edelgaskonfigurierter Verbindungen bei den gemischten oder reinen isonitril-haltigen Komplexen charakteristisch.

Der Research Corporation, New York, und der Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e. V. danken wir für die Unterstützung unserer Arbeiten.

Beschreibung der Versuche

Darstellung der isonitril-substituierten Hexacarbonyle der Chromgruppe

2 mMol des Hexacarbonyls – $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$ oder $\text{W}(\text{CO})_6$ – werden mit 2 mMol *p*-Anisylisonitril, gelöst in 6 cem Toluol, im evak. Einschmelzrohr auf 120–130° gehalten¹¹⁾. Das Einsetzen der Reaktion ist an schwacher Gasentwicklung und an der Verfärbung oder Trübung der Lösung zu erkennen. Nach 2–3 Stdn. läßt man abkühlen, wobei kein Hexacarbonyl (das in kaltem Toluol schwer löslich ist) mehr auskristallisieren darf. Dann wird das Rohr geöffnet, die Lösung gegebenenfalls filtriert und i. Vak. eingedunstet; das Monosubstitutionsprodukt sublimiert man aus einem Bad von ca. 100° im Hochvakuum. Noch vorhandenes, nicht umgesetztes Hexacarbonyl erkennt man bei der Sublimation sofort daran, daß es sich in großen, kompakten Kristallen niederschlägt, während das Isonitril-Substitutionsprodukt in feinen Nadelchen sublimiert.

Die Monoisonitril-pentacarbonyle von Chrom, Molybdän und Wolfram sind untereinander außerordentlich ähnlich. Sie kristallisieren in farb- und geruchlosen, feinen Nadeln mit gerader Auslöschung. Die hydrophoben Substanzen sind leicht löslich in Aceton und Chloroform, mäßig in kaltem Benzol und Toluol und wenig löslich in Alkohol und Petroläther; sie sind schmelzbar und sublimieren jeweils etwa 20° unter dem Schmelzpunkt.

p-Anisylisonitril-pentacarbonyl-chrom, Schmp. 107–108°.

$\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{CN}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OCH}_3)$ (325.2) Ber. Cr 15.99 N 4.31 Gef. Cr 16.2 N 4.40

p-Anisylisonitril-pentacarbonyl-molybdän, Schmp. 105–106°.

$\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CN}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OCH}_3)$ (369.1) Ber. N 3.79 Gef. N 3.68

p-Anisylisonitril-pentacarbonyl-wolfram, Schmp. 121.5°.

$\text{W}(\text{CO})_5(\text{CN}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OCH}_3)$ (457.1) Ber. W 40.24 C 34.16 N 3.06

Gef. W 40.4 C 34.4 N 3.10

Betr. die Aufnahme der Absorptionsspektren vergl. l. c.⁴⁾.

¹⁰⁾ W. Hieber u. J. Sedlmeier, Chem. Ber. 87, 789 [1954], und die dort zit. Literatur.

¹¹⁾ A. Sacco, Mitteil. auf der International Conference on coordination compounds, Amsterdam 1955. ¹²⁾ F. Klages u. K. Mönkemeyer, Chem. Ber. 85, 113 [1952].

¹³⁾ Betr. die Durchführung derartiger Versuche im Einschmelzrohr unter Sauerstoffausschluß vergl. l. c.²⁾, S. 246.