

### 31. Walter Hieber und Dietwulf von Pigenot: Über Metallcarbonyle, 70. Mitteil.<sup>1)</sup>: Isonitril-substituierte Eisencarbonyle

[Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München]

(Eingegangen am 23. Juli 1955)

*Herrn Professor Dr. Karl Freudenberg zum 70. Geburtstag gewidmet*

Substitutionsreaktionen an Eisencarbonylen mit Isonitrilen führen zu Mono- und Di-isonitril-carbonylen  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{CNR}$  und  $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{CNR})_2$  ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3(p)$ ), die echte Derivate des Eisenpentacarbonyls sind. Die hydrophoben, lichtempfindlichen Verbindungen zeigen als solche, hinsichtlich ihrer Löslichkeitsverhältnisse, ihrer Schmelz- und Sublimierbarkeit, typischen Carbonylcharakter. Die Molvolumina weisen auf eine Kontraktion des komplex gebundenen Isonitrils ähnlich dem CO in den Carbonylen hin; CO- wie Isonitril-Komplexe besitzen denselben Abstand Fe—C (1.85 Å). Der Charakter der Absorptionsspektren der isonitril-substituierten Eisencarbonyle ist ähnlich demjenigen des Eisenpentacarbonyls.

Unter den Substitutionsreaktionen an Metallcarbonylen verdienen diejenigen mit Isonitrilen (Carbylaminen) im Hinblick auf ihren dem Kohlenoxyd vergleichbaren Bindungszustand besondere Beachtung. So führen Reaktionen des Nickelcarbonyls mit aromatischen Isonitrilen im Sinne einer echten Substitution zur Bildung von Tetraisonitril-nickel,  $\text{Ni}(\text{CNR})_4$  ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, o$ - und  $p$ - $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$  u. a.)<sup>2)</sup>, während mit Kobaltcarbonyl unter Disproportionierung des Metallatoms ionogen gebautes Penta-isonitriolo-kobalt(I)-tetracarbonylo-kobaltat(-I),  $[\text{Co}^1(\text{CNR})_5]^{\oplus} [\text{Co}^1(\text{CO})_4]^{\ominus}$ , entsteht<sup>3)</sup>. Die Untersuchungen über die Einwirkung von Isonitrilen auf Eisencarbonyle, wie sie im folgenden beschrieben werden, stießen zunächst auf größere Schwierigkeiten. Eisenpentacarbonyl reagiert bei Zimmertemperatur überhaupt nicht merklich mit Isonitril, auch nicht bei Zusatz von Pyridin oder anderen reaktionsfördernden Basen, ganz gleich ob hierbei Methyl- oder das meist leichter reagierende Phenylisonitril zur Anwendung kommt. Auch F. Klages und K. Mönkemeyer<sup>4)</sup> führen an, daß bei 40–50° bei der Einwirkung von Phenylisonitril auf  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  zwar deutliche CO-Entwicklung zu beobachten ist, aber nur „stark verharzte braune Schmieren, die bisher nicht zur Kristallisation gebracht werden konnten“ anfallen. O. Warburg<sup>5)</sup>, der erstmals (1929) eine Substitution von CO durch Isonitril untersuchte, stellte fest, daß Carbylamine gerade so wie CO mit dem Eisen des Hämoglobins reversibel reagieren, Versuche, die in der Chemie und Photochemie des Hämoglobins eine große Rolle gespielt haben; definierte Verbindungen wurden jedoch nicht gefaßt.

<sup>1)</sup> 68. u. 69. Mitteil.: W. Hieber, W. Abeck u. H. K. Platzer, Z. anorg. allg. Chem. 280, 241, 252 [1955].

<sup>2)</sup> W. Hieber u. E. Böckly, Z. anorg. allg. Chem. 262, 344 [1950]; Z. Naturforsch. 5 b, 129 [1950].

<sup>3)</sup> W. Hieber u. J. Sedlmeier, Chem. Ber. 87, 789 [1954].

<sup>4)</sup> Chem. Ber. 83, 501, 504 [1950].

<sup>5)</sup> O. Warburg, E. Negelcic u. W. Christian, Biochem. Z. 214, 26 [1929].

### Bildungsweisen und Darstellung

Während so alle früheren Versuche, sowohl mit Methyl- wie mit dem reaktionsfähigeren Phenylisonitril das Kohlenoxyd im Eisenpentacarbonyl zu substituieren, zumindest ohne präparativ greifbares Ergebnis blieben, zeigte sich zunächst, daß das reaktionsfreudigere, tiefgrüne Eisentetracarbonyl  $[\text{Fe}(\text{CO})_4]_3$  sofort mit aliphatischen und aromatischen Isonitrilen unter Bildung eines schnutzigbraunen Reaktionsgemisches reagiert. Nach Entfernung überschüssigen Isonitrils läßt sich aus dem Reaktionsgut eine Mono-isonitril-Verbindung,  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{CN} \cdot \text{R}$  ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ ), in gut ausgebildeten gelben Kristallen sublimieren. Auch eine entsprechende Äthyl-isonitril-Verbindung wurde auf diesem Wege gefaßt.

In der Folge erwies es sich als vorteilhaft, das Eisentetracarbonyl gelöst in Eisenpentacarbonyl, dem einzigen hierfür in Frage kommenden Lösungsmittel, zur Anwendung zu bringen. Hierbei zeigt sich, daß die Menge des anfallenden isonitril-substituierten Carbonyls erheblich größer ist, als dem eingesetzten Tetracarbonyl entspricht, d. h. es muß zumindest teilweise Eisenpentacarbonyl mitreagiert haben.

Diese Beobachtung legte es nahe, entsprechende Versuche nun auch mit Eisenpentacarbonyl allein zu wiederholen. Tatsächlich verläuft die Reaktion sogar praktisch quantitativ unter der Voraussetzung, daß man das Isonitril nicht wie bei den erwähnten älteren Versuchen im Überschuß verwendet, sondern nur 1–2 Moll./ $\text{Fe}(\text{CO})_5$ . Bei einer Reaktionsdauer von 3–4 Stdn. bei etwa 50°, zweckmäßig im Einschmelzrohr, erhält man so mit 1 Mol. Isonitril das Mono-isonitril-tetracarbonyl,  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{CN} \cdot \text{R}$ . Durch den bei der Umsetzung im geschlossenen System entstehenden CO-Druck wird das Eisenpentacarbonyl so weit stabilisiert, daß die Reaktion bei der erforderlichen höheren Temperatur ungestört verläuft, bei der normalerweise Zerfall eintritt. Bei 6–9 stdg. Einwirkung von 2 Moll. Isonitril oberhalb von 80° entstehen so Di-isonitril-tricarbonyle, entsprechend  $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{CN} \cdot \text{R})_2$  ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ ). Da Phenylisonitril unter den erwähnten Bedingungen polymerisiert, wurde als aromatisches Isonitril *p*-Tolyl- oder *p*-Anisylisonitril verwendet; auch hierbei wurden die entsprechenden Mono- oder Disubstitutionsprodukte gebildet, z. B.  $(\text{OC})_3\text{Fe}(\text{CN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_2$ .

Es war indessen in keinem Fall möglich, eine Substitution von mehr als 2 Moll. CO/ $\text{Fe}(\text{CO})_5$  herbeizuführen, auch nicht unter extremeren Versuchsbedingungen und mit Di-isonitril-tricarbonyl-eisen als Ausgangsmaterial. Im übrigen ist der Anwendung noch höherer Temperatur im allgemeinen infolge der Instabilität der Isonitrile, zumal bei längerer Reaktionsdauer, eine Grenze gesetzt.

Schließlich wurde noch ein besonderer Versuch mit *p*-Phenyl-diisonitril (1,4-Di-isocyano-benzol) durchgeführt, das als eines der wenigen bisher bekannten Diisonitrile zugänglich ist. Hierbei entsteht unter den erwähnten Bedingungen ein zweikernig konstituiertes Derivat, das noch je 4 Moll. CO pro Eisen-Atom enthält:



Einkernige diisonitril-substituierte Tricarbonyle bilden sich nicht, sie sind auch aus sterischen Gründen kaum zu erwarten.

### Eigenschaften

In sämtlichen Isonitril-Carbonylen betätigt das Eisen insgesamt 5 Valenzen gegenüber Kohlenoxyd und Isonitril-Kohlenstoff, d. h. es liegen echte Derivate des Eisenpentacarbonyls vor, die sich in ihren Eigenschaften mit diesem selbst wie untereinander vergleichen lassen.

Die Verbindungen sind gut kristallisiert und im Gegensatz zu amin- oder phosphinhaltigen Eisencarbonylen leicht schmelzbar. Der Eintritt des Isonitrils in das bei  $-21^\circ$  schmelzende Eisenpentacarbonyl wirkt sich in einer Erhöhung des Schmelzpunktes für jede Molekel gebundenen Isonitrils aus. Am tiefsten schmilzt noch das bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Monoäthylisonitril-tetracarbonyl-eisen (Schmp.  $-3^\circ$ ); die entsprechende Methylverbindung schmilzt erst bei  $+31.5^\circ$ . Im gleichen Sinn nimmt die Flüchtigkeit der Verbindungen ab. Alle Monosubstitutionsprodukte sind bei Temperaturen in der Nähe ihrer Schmelzpunkte im Hochvakuum sublimierbar, die Disubstitutionsprodukte nur teilweise. Der Dampfdruck des Monomethylisonitril-tetracarbonyl-eisens ist in einem engen Temperaturintervall gerade noch meßbar und beträgt bei  $50-70^\circ$  2-7 Torr ( $\text{Fe}(\text{CO})_5$  entsprechend 100 bis 250 Torr). Die Disubstitutionsprodukte zersetzen sich oberhalb von  $90^\circ$  und zeigen nicht mehr den charakteristischen carbonylähnlichen Geruch der Monosubstitutionsprodukte.

Sämtliche isonitril-substituierten Eisencarbonyle sind wie  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  lichtempfindlich, hydrophob und in organischen Lösungsmitteln recht gut löslich; lediglich die Löslichkeit in Petroläther bei gewöhnlicher Temperatur ist bei den Disubstitutionsprodukten schon merklich geringer, wodurch sie von den Monoisonitril-Verbindungen getrennt werden können. Die Lösungen in Aceton u. a. zeigen keine Leitfähigkeit. Wie sich aus der kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung von  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{CN} \cdot \text{CH}_3$  in Benzol ergibt, sind die Verbindungen monomer.

Nur das *p*-Phenyldiisonitril-bis-tetracarbonyl-eisen weist infolge seiner zweikernigen Struktur gegenüber den anderen einkernigen Verbindungen deutliche Verschiedenheiten auf. Es zersetzt sich, obwohl ein Monosubstitutionsprodukt, oberhalb von  $100^\circ$ , ohne zu schmelzen, läßt sich auch nicht sublimieren und zeigt nur geringe Löslichkeit.

### Raumchemische Betrachtungen

Die folgende Tafel 1 enthält die nach der Schwebemethode bei  $20^\circ$  ermittelten Dichten der isonitril-substituierten Eisencarbonyle (Spalte 1) und die daraus errechneten Molvolumina (Spalte 2).

Aus der Extrapolation auf den absoluten Nullpunkt (Spalte 3) ergibt sich, daß auch das Isonitril in den Isonitril-Carbonylen in ähnlicher Weise eine Kontraktion erfährt, wie das komplex gebundene Kohlenoxyd<sup>6)</sup> (Spalte 4-6).

<sup>6)</sup> W. Hieber u. Mitarb., Z. anorg. allg. Chem. 190, 215 [1930]; W. Hieber, R. Nast u. J. G. Floß, Z. anorg. allg. Chem. 280 [1955], i. Ersch. u. Anm. 9.

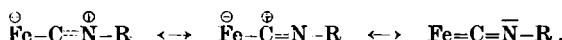
Tafel 1. Dichten und Molvolumina isonitril-substituierter Eisencarbonyle

	1	2	3	4	5	6
Dichte $d_{20}$	Molvolumen bei 20°C $V_{20}$	Molvolumen bei 0°K $V_0$	Raumbedarf von gebundenem CO bzw. Isonitril subtraktiv <sup>γ</sup> )	Nullpunktsvolumen des freien CO bzw. Isonitril.	Nullpunktsvolumen des freien CO bzw. Isonitril.	Kontraktion
$\text{Fe}(\text{CO})_5$ . . . . .	1.457	134.2	106 <sup>α</sup> )	19.8	27.0 <sup>α</sup> )	7.2
$\text{Fe}(\text{CO})_4\text{CN} \cdot \text{CH}_3$ . . .	1.580	132.2	122.2 <sup>β</sup> )	36.0	41.2 <sup>α</sup> )	5.2
$\text{Fe}(\text{CO})_4\text{CN} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . . .	1.505	180.0	167 <sup>β</sup> )	80.8	88.3 <sup>α</sup> )	7.5
$\text{Fe}(\text{CO})_4\text{CN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$	1.496	201	186 <sup>β</sup> )	99.8	112.5 <sup>δ</sup> )	12.7

<sup>α</sup>) Nullpunktvol. berechn. nach R. Lorenz<sup>7)</sup>.<sup>β</sup>) Nullpunktvol. extrapoliert nach Grüneisen, d. h. ca. 7.5 % vom Molvolumen nahe des Schmelzpunktes<sup>7)</sup>.<sup>γ</sup>) Berechn. als Diff. aus  $V_0$  und dem Raumbedarf der Gruppe  $\text{Fe}(\text{CO})_4$ , der sich aus  $V_0$  für  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  nach Abzug des Molvolumens von 1 Mol gebundenem CO ergibt:  $106 - 19.8 = 86.2$ . Hierbei wird allerdings die vereinfachende Annahme gemacht, daß der Raumbedarf der Gruppe  $\text{Fe}(\text{CO})_4$  von der Art des fünften Liganden unabhängig ist.<sup>δ</sup>) Aus dem Nullpunktsvolumen des  $\text{CN} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  (88.3) zuzüglich die Rauminkremente für  $-\text{OCH}_3$  (nach W. Biltz, i.e. <sup>7</sup>).

Hierbei ist allerdings zu bedenken, daß die zur Extrapolation der Molvolumina der Isonitril-Carbonyle auf den absoluten Nullpunkt verwendete Grüneisensche Regel<sup>7)</sup> nur ein Näherungsverfahren darstellt und die Werte in Spalte 3 daher mit entsprechender Kritik bewertet werden müssen.

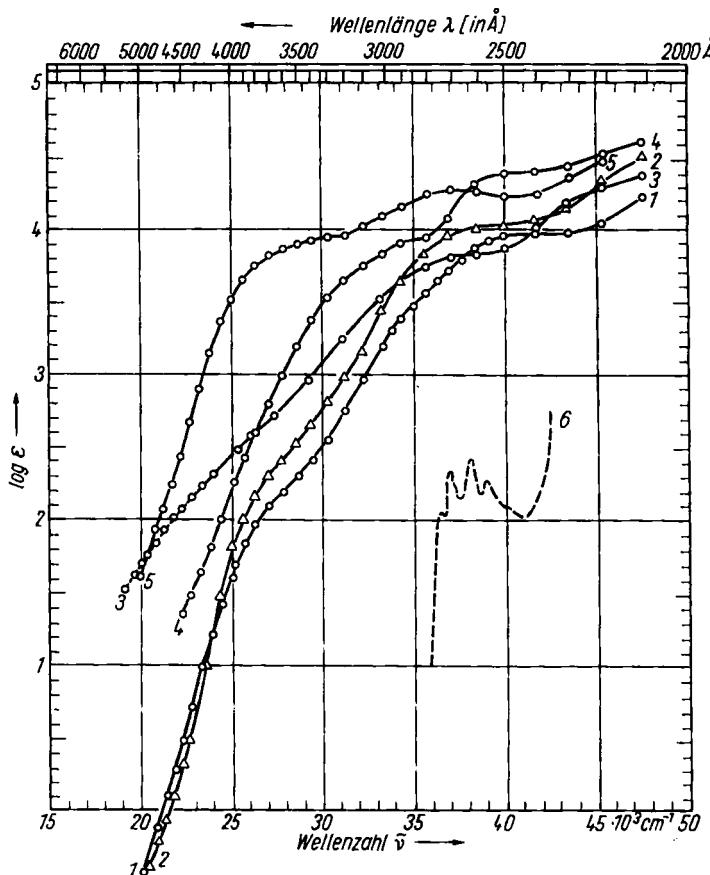
Im gleichen Zusammenhang ist bemerkenswert, daß nach der Röntgenuntersuchung von H. M. Powell<sup>8)</sup> in dem Komplex  $[\text{Fe}(\text{CN} \cdot \text{CH}_3)_6]\text{Cl}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  der Abstand Fe-C mit 1.85 Å genau so groß ist, wie im  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ . Wie bei den Metallcarbonylen<sup>9)</sup> sind daher auch bei den Isonitril-Komplexen verschiedene mesomere Valenzzustände mit einer einfachen und doppelten Bindung zwischen Metall- und C-Atom als Grenzformen anzunehmen, wobei eine digonale sp-Bastardisierung denkbar wäre, welche zu einer linearen Anordnung C-N-R führt:



### Absorptionsspektren

Der Verlauf der Extinktionskurven der Isonitril-Eisencarbonyle ist dem des Eisenpentacarbonyls vergleichbar. Bei allen Kurven, die bis 2100 Å aufgenommen wurden, steigt die Extinktion im UV laufend an, ohne daß ein Maximum erreicht wird (Abbild. 1). Dies gilt besonders auch für das  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  selbst, das bisher nur bis ca. 2700 Å vermessen wurde<sup>10)</sup>. Die Extinktion der Isonitril-Carbonyle übertrifft stets in geringem Maß diejenige des Eisenpentacarbonyls. Um 2500 Å findet jedoch eine gewisse Überschneidung der Absorptionskurven von  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  und  $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{CN} \cdot \text{CH}_3)_2$  statt. Ein charakteristischer Einfluß der Substituenten ist weder nach ihrer Art noch nach ihrer

<sup>7)</sup> Vergl. W. Biltz, Raumchemie d. festen Stoffe, Leipzig 1934, S. 12.<sup>8)</sup> J. chem. Soc. [London] 1945, 799; 1948, 61.<sup>9)</sup> W. Hieber, F. Seel u. H. Schneider, Chem. Ber. 85, 647 [1952].<sup>10)</sup> J. Drechsler, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 34, 320 [1928]; W. Hieber u. G. Bader, Z. anorg. allg. Chem. 190, 193 [1930].



Abbild. 1. Absorptionsspektren von Isonitril-Eisencarbonylen und  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  in Äthanol.  
 1  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  (1),  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{CN}\cdot\text{CH}_3$  (2),  $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{CN}\cdot\text{CH}_3)_2$  (3),  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{CN}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$  (4),  
 $(\text{OC})_4\text{Fe}\cdot\text{CN}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NC}\cdot\text{Fe}(\text{CO})_4$  (5), sowie von  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NC}$  in Heptan (6) (nach Literaturwerten)

Zahl zu erkennen. Beim Phenylisonitril übertrifft die Extinktion schon etwas diejenige der alkylstsubstituierten Derivate, besonders deutlich bei 2500 Å. Die Feinstrukturbanden des freien Phenylisonitrils<sup>11)</sup> verschwinden im Carbonylkomplex. Nur das intensiver gelbe zweikernige *p*-Phenylendiisonitril-Derivat zeigt eine deutliche Verschiebung der Absorption ins sichtbare Gebiet.

Dem Bund der Freunde der Technischen Hochschule München sowie dem Verband der Chemischen Industrie, „Fonds der Chemie“, sind wir für ihre wertvolle Unterstützung zu besonderem Dank verbunden.

#### Beschreibung der Versuche

#### Bemerkungen zur Arbeitsmethodik

Die Darstellung der Substitutionsprodukte erfolgt im Einschmelzrohr, dessen Inhalt so bemessen wird, daß der entstehende CO-Druck während der Reaktionstemperatur 10 at nicht überschreitet. Es werden im allgemeinen Rohre von ca. 50 cm Länge und 20 mm Durchmesser verwendet.

<sup>11)</sup> K. L. Wolf u. O. Strasser, Z. physik. Chem., Abt. B 21, 389 [1933].

Die erforderlichen Mengen flüchtiges Isonitril und Carbonyl werden in das zuvor ausgezogene Rohr im Hochvakuum einkondensiert oder die Lösung von Substanzen, die nicht oder nur schwer flüchtig sind, mit einer Pipette unter Stickstoff eingegeben. Nach völligem Ausfrieren des Reaktionsguts ( $-190^\circ$ ) wird evakuiert und abgeschmolzen. Die Reaktionen werden je nach der erforderlichen Temperatur durch völliges Eintauchen des Einschmelzrohres in ein Wasser- oder Paraffinbad durchgeführt.

Die Reinigung der Reaktionsprodukte geschieht soweit möglich durch Sublimation im Hochvakuum. Es empfiehlt sich im allgemeinen, im direkten Zug der Diffusionspumpe zu arbeiten, um durch Zersetzung entstehende Gase sofort abzusaugen. Der Innenraum des Sublimationsgefäßes wird mit fließendem Wasser gekühlt. Durch Aufsetzen eines zylinderförmigen, unten offenen Schliffes kann das Sublimat im Stickstoff-Strom abgenommen werden<sup>12)</sup>.

Bei der Analyse ist zu beachten, daß beim Aufschluß der isonitril-substituierten Carbonyle mit konz. Salpetersäure sowie beim trockenen Erhitzen derselben stets flüchtige Produkte entstehen. Zur Metallbestimmung muß daher unbedingt in einem abgeschlossenen System, z. B. im Einschmelzrohr, in dem sich die eingewogene Substanz und eine Ampulle mit ca. 5 ccm konz. oder rauchender Salpetersäure befinden, gearbeitet werden. Nach dem Abschmelzen des Rohres wird die Ampulle durch Schütteln zerbrochen und noch einige Stunden im siedenden Wasserbad erwärmt. Hierbei löst sich die Substanz völlig klar auf.

Bei Derivaten mit Anisylisonitril erwies sich die Methoxylbestimmung nach Zeisel als vorteilhaft, vor allem in (später auftretenden) Fällen, in denen außer Isonitril noch eine andere stickstoffhaltige Komponente vorliegt.

Die Kohlenoxydbestimmung wurde durch Zersetzung der Substanz mit einer Jod-Pyridin-Lösung und Messung des freigesetzten Kohlenoxyds durchgeführt. Häufig fallen jedoch hierbei die CO-Werte aus im einzelnen ungeklärten Gründen um ca. 5% zu niedrig aus.

Zur Dichtebestimmung wurden die Substanzen unter Zusatz einer Spur eines Netzmittels, „Lunetzol“ der BASF-Ludwigshafen, in entsprechend konz. KJ-Lösung ( $d = 1.6$ ) durch allmähliches Verdünnen mit Wasser in Schwebé gebracht und die Dichte dieser Lösungen bei  $20^\circ$  pyknometrisch bestimmt.

Die Aufnahme der Absorptionsspektren erfolgte mit dem „Unicam“-Spektrophotometer. Als Lichtquelle dienten für den Bereich bis 3500 Å eine Wolfram-, von 3500–2000 Å eine Wasserstofflampe. Als Lösungsmittel kam reines, mehrfach destilliertes Äthanol zur Anwendung. Die Werte für die Extinktionskurven des freien Phenylisonitrils sind der Literatur<sup>11)</sup> entnommen und auf den hier verwendeten Maßstab umgezeichnet.

### I. Monosubstitutionsprodukte

1. Monomethylisonitril-tetracarbonyl-eisen: 1.34 ccm (10 mMol) Eisenpentacarbonyl werden mit 0.54 ccm (10 mMol) Methylisonitril im Einschmelzrohr i. Vak. bis zum Einsetzen der Reaktion, die sich durch lebhafte Gasentwicklung bemerkbar macht, ca. 4 Stdn. auf  $50$ – $60^\circ$  erwärmt. Nach dem Erkalten beobachtet man gelbe bis orangefarbene Kristalle; bei – öfter auftretender – Unterkühlung des Reaktionsgutes wird die Kristallisation durch kurzes Eintauchen in fl. Luft eingeleitet. Zur Reinigung sublimiert man bei  $30$ – $40^\circ$  i. Hochvak.; Ausb. ca. 1.5 g (70% d.Th.).

Besonders vorteilhaft erhält man die Verbindung durch Umsetzung des Isonitrils in einer Lösung von  $[\text{Fe}(\text{CO})_4]_3$  in  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ : 1.05 g (6.3 mg-Atome Fe) Eisen-tetracarbonyl werden unter Stickstoff in einer Zweischenkelapparatur<sup>13)</sup> eingewogen und ca. 15 ccm Eisenpentacarbonyl i. Hochvak. aufkondensiert, so daß das Tetracarbonyl größtenteils gelöst ist. Durch Kippen des Zweischenkelgefäßes wird filtriert und durch Tieftkühlung ausgefroren. Nun kondensiert man 1.4 ccm (26 mMol) Methylisonitril auf das ausgefrorene Reaktionsgemisch. Beim Erwärmen auf  $30^\circ$  setzt die Reaktion unter

<sup>12)</sup> Vergl. H. Lux, Anorgan. Experimentierkunst, J. A. Barth, Leipzig 1954, S. 482 (Abbild. 268 u. 269). <sup>13)</sup> Vergl. Abbild. bei F. Seel, Z. anorg. allg. Chem. 250, 347 [1943].

Gasentwicklung (!) lebhaft ein, und die grüne Lösung verfärbt sich nach Gelbbräun. Nach 6stdg. Erwärmen auf 35° werden alle flüchtigen Bestandteile i. Hochvak. abdestilliert. Es bleibt ein bräunlicher, auch etwas tetracarbonylhaltiger Rückstand, aus dem die Verbindung durch Vakuumsublimation gewonnen wird. Ausb. 3.5 g (16 mMol), d. h. es werden mindestens 9.7 mMol  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  mit umgesetzt.

Große hellgelbe Blättchen und Prismen von charakteristischem Geruch, die sich bei längerem Stehenlassen an der Luft zersetzen. Sonnenlicht zersetzt besonders in Lösung rasch unter Abscheidung brauner Flocken. Schmp. 31.5°; oberhalb von 75° Zersetzung unter Gasentwicklung. Die hydrophobe Substanz ist leicht löslich in allen organischen Mitteln. Mit Jod-Pyridin wird CO frei. Verdünnte Mineralsäuren zersetzen langsam, konzentrierte schnell.

374.6 mg Sbst. in 14.30 g Benzol:  $\Delta t = 0.625^\circ$ , Mol.-Gew. ber. 208.9, gef. 213.

$\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{CN}\cdot\text{CH}_3)$  (208.9) Ber. Fe 26.74 C 34.50 H 1.45 N 6.71

Gef. Fe 26.9 C 34.6 H 1.6 N 6.57

2. Monoäthylisonitril-tetracarbonyl-eisen: 1.17 ccm (8.7 mMol) Eisenpentacarbonyl werden mit 0.486 g (8.7 mMol) Äthylisonitril im Einschmelzrohr 6 Stdn. auf 60° erwärmt. Nach Abdampfen aller leichtflüchtigen Bestandteile wird das als gelbbräunes Öl zurückbleibende Reaktionsgut durch Vakuumdestillation im Sublimationsgefäß an dem mit Kältemischung gekühlten Zapfen gereinigt. Die Substanz kristallisiert in Folge Unterkühlung oft erst beim Abkühlen auf -80°. Ausb. 1.35 g, entspr. 67% d. Theorie. Dieselbe Verbindung erhält man wie die vorhergehende auch durch Umsetzung des Isonitrils mit Eisentetracarbonyl, das in  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  gelöst ist. Helle Öle mit charakteristischem Geruch. Leicht mischbar mit allen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. Im Licht und an der Luft zersetzt, im Dunkeln und unter Stickstoff jedoch wochenlang haltbar. Schmp. -3° (im abgeschmolzenen Rohr).

$\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{CN}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)$  (223.0) Ber. Fe 25.05 N 6.28 Gef. Fe 25.3 N 6.38

3. Monophenylisonitril-tetracarbonyl-eisen: 2.7 ccm (20 mMol) Eisenpentacarbonyl werden mit 2.1 ccm (20 mMol) Phenylisonitril im evakuierten Einschmelzrohr erwärmt. Bei 50° setzt die Reaktion ein und ist nach 2stdg. Erhitzen auf 70° beendet. Beim Abkühlen scheiden sich nach Aufheben der Unterkühlung gelbe Kristalle des Reaktionsproduktes aus. Dann wird bei 50° i. Hochvak. sublimiert, wobei die erste, ölige Fraktion verworfen wird. Ausb. 2.74 g (50% d. Th.). — Die Verbindung entsteht ferner, leichter als die vorhergehenden, durch Einwirkung des Isonitrils auf eine Lösung von Eisentetracarbonyl in  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ . Helle Prismen vom Schmp. 60.5-61°; aus Methanol rautenförmige Blättchen mit schräger Auslöschung, opt. zweizachsig, vermutlich triklin, starke Doppelbrechung. Die Substanz ist besonders in Lösung lichtempfindlich, wobei sich braune Flocken abscheiden; an der Luft zersetzt sie sich in einigen Stunden. Jod-Pyridin gibt in der Kälte nur schwache, in der Wärme lebhafte CO-Entwicklung. Die hydrophobe Verbindung ist leicht löslich in allen organ. Mitteln, nur wenig in Methanol, aus dem sie durch Kühlen in gut ausgebildeten Kristallen gewonnen werden kann.

$\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{CN}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)$  (271.0) Ber. Fe 20.61 N 5.17 CO 41.33 Gef. Fe 20.30 N 5.33 CO 40.2

4. Mono-*p*-anisylisonitril-tetracarbonyl-eisen: 0.665 g (5 mMol) *p*-Anisylisonitril, gelöst in 10 ccm Toluol, werden mit 0.67 ccm (5 mMol) Eisenpentacarbonyl 4 Stdn. auf 60° erwärmt. Nach beendeter Reaktion wird das Lösungsmittel bei 50° i. Hochvak. abdestilliert, dann das Monosubstitutionsprodukt aus einem Bad von 70° in üblicher Weise sublimiert. Gelbe prismatische Nadeln vom Schmp. 39-40°, deren Geruch den anderen Monosubstitutionsprodukten ähnlich ist. Leicht löslich in Äther, Petroläther, Benzol und Chloroform; mäßig löslich in Methanol und Äthanol; hydrophob.

$\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{CN}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)$  (301.1) Ber. N 4.65 OCH<sub>3</sub> 10.31 Gef. N 4.90 OCH<sub>3</sub> 10.2

5. *p*-Phenylendiisonitril-bis-[tetracarbonyl-eisen]: 500 mg *p*-Phenylendiisonitril (1.4-Diisocyano-benzol) werden unter Stickstoff in 5 ccm Eisenpentacarbonyl gelöst und nach Evakuieren auf 50-60° erwärmt. Dabei setzt sofort lebhafte Gasentwicklung ein, und es scheiden sich gelbe Kristalle ab. Nach beendeter Reaktion wird abfiltriert, mit Methanol gewaschen und aus Aceton durch Kühlen mit Kältemischung

umkristallisiert. Hellgelbe Nadelchen (aus Aceton) mit schwachem carbonylähnlichem Geruch, die sich beim Erwärmen über 100° allmählich ohne zu schmelzen zersetzen. Leicht löslich in Chloroform, Aceton und Äther, weniger in Benzol und kaum in Alkohol und Petroläther; hydrophob.



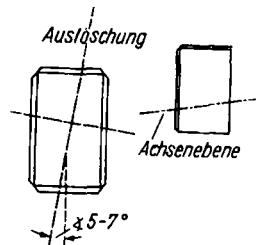
## II. Disubstitutionsprodukte

1. Bis-[methylisonitril]-tricarbonyl-eisen: 1.34 ccm (10 mMol) Eisenpentacarbonyl werden mit 1.08 ccm (20 mMol) Methylisonitril im evakuierten Einschmelzrohr 10 Stdn. auf 80–90° erhitzt. Nach Abkühlung liegt das Reaktionsgut als orangefarbene Masse vor. Nach Aufsprengen des Reaktionsrohres werden alle noch vorhandenen flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum abdestilliert und das in guter Ausbeute anfallende Disubstitutionsprodukt zur Reinigung aus warmem Petroläther (Sdp. 30–60°) durch Kühlen mit Kältemischung umkristallisiert.

In reinem Zustand fast farblose rechteckige Blättchen mit schwachem Isonitrilgeruch. Opt. zweiachsig, Auslöschungswinkel 5–7° zur Kante (Abbild. 2), wahrscheinlich triklin. Besonders schön ausgebildete Kristalle lassen sich beim Eindunsten aus äther. Lösung

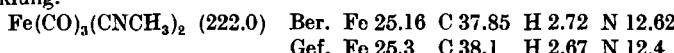


Abbild. 2. Bis-[methylisonitril]-tricarbonyl-eisen



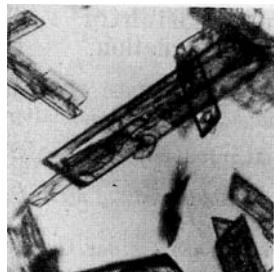
Abbild. 2a

unter Luftabschluß erhalten. Beim langsamen Erwärmen ist die Verbindung nicht schmelzbar, beim schnellen Erhitzen auf der Heizbank nach Kofler schmilzt sie zwischen 100 und 130° unter gleichzeitiger Zersetzung. Die luftempfindliche, hydrophobe Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Essigester usw., schwer löslich in kaltem Petroläther; die Lösungen sind, besonders am Licht, unbeständig. Mit Jod-Pyridin wird CO frei, verd. und konz. Mineralsäuren und Wasserstoffperoxyd zersetzen leicht unter Gasentwicklung.

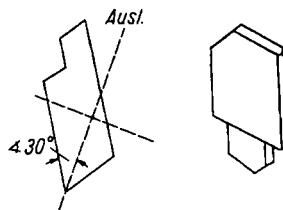


Versuche zur Darstellung höher substituierter Eisenpentacarbonyl-isonitrile, z. B. durch Umsetzung von Eisenpentacarbonyl mit 5 Moll. Methylisonitril, führten auch unter scharfen Bedingungen (mehrtägiges Erhitzen bei verschiedener Temperatur, 20 bis 100°) nur zum Disubstitutionsprodukt. Auch die Umsetzung von  $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{CNCH}_3)_2$  mit 1 Mol. Methylisonitril ergab kein definiertes Reaktionsprodukt mit mehr als 2 Moll. Isonitril pro Fe-Atom. Dagegen führte die Umsetzung von  $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{CNCH}_3)_2$  mit Eisenpentacarbonyl zum Monosubstitutionsprodukt  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{CNCH}_3$ .

2. Bis-[äthylisonitril]-tricarbonyl-eisen: 0.67 ccm (5 mMol) Eisenpentacarbonyl werden mit 0.55 g (10 mMol) Äthylisonitril im evakuierten Einschmelzrohr 7 Stdn. auf 80–90° erwärmt. Nach der üblichen Aufarbeitung wird aus warmem Petroläther (Sdp. 30–50°) umkristallisiert. Schwach gelbliche Blättchen und Nadeln, die im Polarisations-Mikroskop in der Winkelhalbierenden auslöschen (Abbild. 3). Die

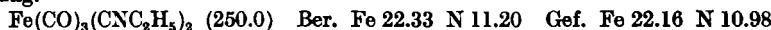


Abbild. 3. Bis-[äthylisonitril]-tricarbonyl-eisen



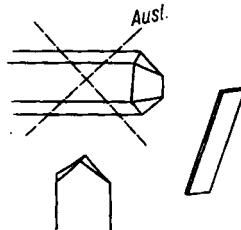
Abbild. 3a

Substanz riecht schwach nach Äthylisonitril und zersetzt sich an der Luft nach einiger Zeit. Sie schmilzt scharf bei 65.5–66°, ist leicht löslich in Äther, Benzol, Alkohol usw., schwer löslich in kaltem Petroläther. Sie kann aus einer Lösung in Methanol oder Aceton durch Zusatz von Wasser gefällt werden. Jod-Pyridin zersetzt schnell unter CO-Entwicklung.



3. Bis-[*p*-anisylisonitril]-tricarbonyl-eisen: 0.67 ccm (5 mMol) Eisenpentacarbonyl, 1.33 g (10 mMol) *p*-Anisylisonitril und 10 ccm Petroläther (Sdp. 90–120°) werden im Reaktionsrohr i. Vak. eingeschmolzen und 6 Stdn. im Wasserbad auf 80–90° erwärmt. Nach beendeter Reaktion hat sich am Boden des Rohres eine rotbraune Schicht gebildet, aus der sich beim Kühlen das Rohprodukt in gelben Kristallen abscheidet. Sie werden abfiltriert und aus Petroläther (Sdp. 90–120°) in üblicher Weise umkristallisiert.

Schwach hellgelbe Nadeln und Prismen vom Schmp. 89–91.5°. Besonders schön ausgebildete Kristalle lassen sich aus warmem Methanol erhalten (Abbild. 4). Die Substanz

Abbild. 4. Bis-[*p*-anisylisonitril]-tricarbonyl-eisen

ist leicht löslich in Benzol, Aceton, Chloroform und Acetonitril, schwer löslich in Äthanol, kaltem Methanol und Petroläther.

