Sitzungsberichte

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse

der

Bayerischen Akademie der Wissenschaften zu München

Jahrgang 1950

München 1951

Verlag der Bayerischen Akademie der Wissenschaften

In Kommission bei der C. H. Beck'schen Verlagsbuchhandlung München

Über Metallisonitrile – ein neuer Typ metallorganischer Verbindungen

Von Walter Hieber in München

Vorgelegt am 10. März 1950

Die Entwicklung der Valenz- und Konstitutionsprobleme auf dem Gebiet der Metallcarbonyle ist eines der interessantesten Kapitel der anorganischen Chemie. Heute macht ihre Deutung keine Schwierigkeiten mehr. Unter Zugrundlegung der Elektronenstruktur des Kohlenoxyds, das isoster ist mit dem Cyanion, :C⁝⁝O: und [:C⁝⁝N:]⁻, ist anzunehmen, daß die Außenelektronen der Metallatome mit dem freien Elektronenpaar am Kohlenoxyd-Kohlenstoffatom zu einem neuen Elektronensystem verschmelzen. Die Zahl der CO-Moleküle, die sich maximal mit dem Metallatom verbinden, ist so „valenzmäßig" zu deuten und abhängig von der Stellung des Metalls im Periodischen System. Es werden so viel CO-Moleküle gebunden, daß zusammen mit den Außenelektronen des Metallatoms, so der M-Schale bei der Eisengruppe, ein 18-er System, entsprechend der Edelgaskonfiguration des Kryptons, entsteht[1], z. B. beim Nickelcarbonyl $Ni(CO)_4$:

10 Ni- + 4.2 CO-Elektronen, zus. 18 Elektronen.

Es lassen sich hiernach Reihen von Verbindungen gleicher Elektronenverteilung aufstellen, in denen zudem auch an Stelle von CO oder CN^- das Stickoxyd – nach Übertritt seines ungeraden Elektrons in die Sphäre des Metallatoms – in Form des positiven Nitrosylions [:N⁝⁝O:]⁺ auftreten kann[2]. Von den Übergangsmetallen der ersten 18-er Periode sind z.B. die folgenden „isosteren Reihen" von Verbindungen bekannt geworden, wobei

---

[1] Vgl. z. B. W. Hieber, Ber. D. Chem. Ges. **61**, 561/62 (1928); Die Chemie (Angew. Chem.) **55**, 11 (1942), u. a.

[2] F. Seel, Z. anorg. Chem. **249**, 308 (1942); R. Nast, W. Hieber u. Mitarb., Z. anorg. Chem. **256**, 145, 159, 169 (1948).

sich das Zentralatom stets in einem dem Krypton ähnlichen Bindungszustand befindet[3]:

I. Typ $Cr(CO)_6$.

Elektronenverteilung:	Kern	Covalenzen
	$\mid 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 \mid$	$\sigma(3d^4 4s^2 4p^6)^{12} \mid (X \equiv Y)_6$

$Me(-CN)^-$	$Me(-CO)$	$Me(-NO)^+$
$\overset{I}{[Mn(CN)_6]^{5-}}$	—	$\overset{I}{[Mn(CN)_5NO]^{3-}}$
$\overset{II}{[Fe(CN)_6]^{4-}}$	$\overset{II}{[Fe(CN)_5CO]^{3-}}$	$\overset{II}{[Fe(CN)_5NO]^{2-}}$
$\overset{III}{Co(CN)_6]^{3-}}$	—	—

II. Typ $Ni(CO)_4$.

Elektronenverteilung:	Kern	Covalenzen
	$\mid 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} \mid$	$\sigma(4s^2 4p^6)^8 \mid (X \equiv Y)_4$

$Me(-CN)^-$	$Me(-CO)$	$Me(-NO)^+$
—	$\overset{-II}{[Fe(CO)_4]^{2-}}$	$\overset{-II}{[Fe(CO)_2(NO)_2]}$
—	$\overset{-I}{[Co(CO)_4]^-}$	$\overset{-I}{[Co(CO)_3NO]}$
$\overset{0}{[Ni(CN)_4]^{4-}}$	$\overset{0}{[Ni(CO)_4]}$	$\overset{0}{[Ni(CN)_3NO]^{2-}}$

Bem.: Die Ziffern über den Metallatomen bedeuten die Wertigkeit des als Ion gedachten Zentralatoms[4].

Es ist seit langem das Ziel unserer Arbeiten, dieses Gebiet unter derartigen Gesichtspunkten zu erweitern. So war es naheliegend, besonders die Isonitrile (Carbylamine) in den Bereich der Diskussion zu ziehen. Denn den Isonitrilen kommt dieselbe Valenzstruktur zu wie dem Kohlenoxyd, entspr. $\mid C \equiv N-R$

[3] Darstellung der Elektronenzustände in den Molekülen bzw. Ionen nach L. Pauling, vgl. W. Hieber, F. Seel, loc. cit.

[4] Betr. $[Ni(CN)_4]K_4$, aus $Ni(CN)_4K_2$ und Kaliummetall im Ammonosystem unter sorgfältigem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß, s. J. W. Eastes u. W. M. Burgess, Journ. Amer. Chem. Soc. **64**, 1187 (1942).

(R = Alkyl, Aryl), d. h. in der Reihe $CN^-—CO—NO^+$ sind die Isonitrile die einzigen bekannten Verbindungen, die als Moleküle einen dem Kohlenoxyd gleichartigen Bindungszustand besitzen[5]. Es ist somit mit der Existenz von „Metallisonitrilen" zu rechnen, die den Cyano- und Kohlenoxyd-Komplexen entsprechen, damit auch mit Verbindungstypen von der Art der reinen Metallcarbonyle, in denen an Stelle des Kohlenoxyds Isonitril getreten ist[6]. In allen diesen Fällen handelt es sich um eine Affinitätsabsättigung des Metallatoms an Kohlenstoff wie bei den metallorganischen Verbindungen, nur daß hier die Bindung durch eine „koordinative Covalenz" zustande kommt, während bei den metallorganischen Verbindungen eine echte Covalenz zwischen Metall- und C-Atom vorliegt.

So eröffnet die Frage nach der Existenz von Metallisonitrilen ein Gebiet von besonderem Interesse. Um sie zu entscheiden, bieten sich verschiedene Möglichkeiten. Zunächst wurde versucht, durch Alkylierung eines entsprechenden Cyanokomplexes zu einem Metallisonitril zu gelangen, wie bei der schon früher[7] mehrfach durchgeführten Umsetzung von Kaliumsalzen von Cyanosäuren mit Dimethylsulfat. Hierfür kommt im Sinne der dargelegten Gesichtspunkte nur das Tetrakaliumtetracyano-Niccolat[4], $[Ni(CN)_4]K_4$, in dem sich das Nickelatom im gleichen Bindungszustand befindet wie im Nickelcarbonyl, in Frage; denn die Methylierung kann hier direkt zu einem reinen Metallisonitril führen:

$$Ni(CN)_4K_4 + 4(CH_3)_2SO_4 \rightarrow Ni(C{\equiv}N—CH_3)_4 + 4\,CH_3SO_4K.$$

Die Durchführung eines entsprechenden Versuches ergab tatsächlich, daß $K_4[Ni(CN)_4]$ mit $(CH_3)_2SO_4$ in Reaktion tritt, indem das äußerst luftempfindliche Salz in ein offensichtlich weit weniger empfindliches Produkt umgewandelt wird, welches mit

---

[5] Rein formal kann hier noch die Knallsäure $|C{\equiv}N—OH$ angeführt werden.

[6] Von den lange bekannten, sehr interessanten Salz- und Komplex-Verbindungen mit Isonitrilen – vgl. P. Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen, Stuttgart 1927, S. 217 ff. – soll hier nicht die Rede sein.

[7] Vgl. die Zusammenstellung bei F. Hölzl, W. Mon. **51**, 397 (1929); **52**, 73; **53/54**, 237 (1929).

Laugen unter reichlicher Entbindung von Isonitril zersetzt wird. Indessen gelang es nicht, aus dem Substanzgemisch eine definierte Verbindung zu isolieren, da kein geeignetes Extraktionsmittel für die gesuchte Isonitrilverbindung zu finden war. Es wurde deshalb versucht, derartige Substanzen auf anderen Wegen darzustellen.

Zu leicht faßbaren definierten Verbindungen führten anschließend die Versuche, ausgehend vom Nickelcarbonyl zu Metallisonitrilen zu gelangen. In unmittelbarer Anlehnung an die früher[8] von uns systematisch durchgeführten Substitutionsreaktionen an Metallcarbonylen wurde untersucht, inwieweit sich die zur Komplexbildung hervorragend befähigten Isonitrile[6] zum Ersatz von Kohlenoxyd in Metallcarbonylen eignen. Dementsprechend wurde auf eine bei tiefer Temperatur (−180°) ausgefrorene Lösung von $Ni(CO)_4$ in abs. Äther reines Methylisonitril aufkondensiert. Nach dem Auftauen tritt alsbald deutliche Gasentwicklung (CO) auf, in deren Verlauf nach etwa 2 Stunden ein blaßgelbes, kristallines Reaktionsprodukt ausfällt. Es erweist sich auf Grund der Analyse als Nickel-monocarbonyl-trimethylisonitril, $(OC)Ni(-C{\equiv}N-CH_3)_3$, d. h. es findet folgende Reaktion statt:

$$Ni(CO)_4 + 3\,C{\equiv}N-CH_3 \rightarrow OC-Ni(-C{\equiv}N-CH_3)_3 + 3\,CO.$$

Die 3 Mol CO pro Atom Nickel entsprechende CO-Entbindung wurde mit einer Töplerpumpe gemessen. Durch Versetzen mit einer Jod-Pyridin-Lösung ergab sich, daß die isolierte Verbindung 1 Mol CO/Ni enthält. Die Entbindung des letzten Mol CO tritt unter normalen Bedingungen nicht ein. Die Verbindung erweist sich als recht beständig, auch an der Luft tritt während kürzerer Zeit keine Zersetzung ein. Erst beim Erhitzen setzt konz. Alkalihydroxyd Isonitril frei. Die Löslichkeit in indifferenten Mitteln ist höchstens sehr gering.

Geht man schließlich zum Phenylisonitril über, so wird bei der Reaktion mit Nickelcarbonyl, zweckmäßig in abs. ätherischer

---

[8] Seit 1928 – vgl. bes. 8., 11., 15., 16., 22. und 23. Abh. über Metallcarbonyle von W. Hieber u. Mitarb., Ber. D. Chem. Ges. **63**, 1405 (1930); **64**, 2832 (1931); **65**, 1082, 1090 (1935); Z. anorg. Chem. **221**, 337, 349 (1935). – Zuletzt W. Reppe u. W. J. Schweckendiek, L. Ann. **560**, 104, 108 (1948): Substitution mit Triphenyl-Phosphin, -Arsin, -Stibin.

Lösung, im Verlauf weniger Minuten lebhaft sämtliches Kohlenoxyd frei und es kristallisiert eine kanariengelbe Substanz in prächtigen, oft mehrere mm-langen Prismen und Nädelchen. Die Analyse der in großer Reinheit anfallenden Verbindung führt zur Formel eines Nickel-tetraphenylisonitrils, $Ni(—C{\equiv}N—C_6H_5)_4$. In chemischer Hinsicht, z. B. gegen Alkalihydroxyd, erweist sich die Substanz als noch beständiger als das beschriebene Nickel-carbonyl-Methylisonitril. Verdünnte Säuren wirken nicht ein; nur stärkste Agentien wie Halogene oder rauchende Salpetersäure greifen an. Im übrigen erinnert die Verbindung in manchen Zügen an die Metallcarbonyle: sie ist hydrophob, löslich in indifferenten Mitteln, weit mehr als die beschriebene Methylisonitrilverbindung; erst oberhalb 105° erfolgt Zersetzung unter Abgabe von Phenylisonitril und Metallabscheidung neben komplizierten Zerfallsprodukten.

Auch Kobalttetracarbonyl gibt Substitutionsreaktionen mit Isonitril, welche sogar viel lebhafter verlaufen als beim Nikkelcarbonyl[9]. Besonders eindrucksvoll ist dabei, daß im Falle des Kobaltcarbonylquecksilbers das Quecksilber als Metall abgeschieden wird. Bei den Reaktionen entstehen gut kristallisierte gelbbraune Substanzen, z. B. nach der Gleichung

$$[Co(CO)_4]_2Hg + 5\,C{\equiv}N—C_6H_5 \rightarrow (OC—)_3Co_2(—C{\equiv}N—C_6H_5)_5 + \\ + 5\,CO + Hg.$$

Das chemische Verhalten der Isonitrilverbindungen des Kobalts entspricht dem der Nickelderivate; mit Pyridin-Jod-Lösung wird das noch gebundene Kohlenoxyd abgespalten und mit Laugen Isonitril entwickelt.

Substitutionsreaktionen am Eisenpentacarbonyl verlaufen, wie schon frühere Versuche gezeigt haben[8], verhältnismäßig langsam. Dementsprechend findet auch mit Phenylisonitril bei gewöhnlicher Temperatur nur partielle Substitution statt, ohne in genügend kurzer Zeit zu einem stöchiometrisch definierten Typ zu führen. Inzwischen treten gewöhnlich Zersetzungen und Polymerisationen ein, die die Isolierung eines definierten Reaktions-

---

[9] W. Hieber u. Mitarb., Ber. D. Chem. Ges. **65**, 1090 (1932). – Vgl. allgemein die große Reaktionsfähigkeit der polymeren Carbonyle!

produkts erschweren. Unter den bereits früher hervorgehobenen Gesichtspunkten müssen daher bei der Isonitrilreaktion von Eisencarbonylen Bedingungen eingehalten werden, die einen wesentlich rascheren Ablauf der Substitution gewährleisten. Für die Hexacarbonyle der Chromgruppe gilt dies in erhöhtem Maße. Insgesamt steht es nach vorläufigen Versuchen außer Zweifel, daß auch von diesen Metallen Isonitrilverbindungen der erwähnten Typen existieren.

Zusammenfassend läßt sich feststellen:

1. Metallisonitrile, die den Metallcarbonylen entsprechen, sind zunächst vom Nickel und Kobalt isoliert worden. Die präparativ vorteilhafteste Methode beruht auf der Reaktion von Metallcarbonylen mit Isonitril, wobei das CO durch Isonitril substituiert wird.

2. Die Substitution des Kohlenoxyds in Metallcarbonylen durch Isonitrile erfolgt erheblich leichter und sie geht wesentlich weiter, als es nach den früheren Untersuchungen mit Aminen, Phosphinen u. a. der Fall ist. Phenylisonitril erweist sich als besonders reaktionsfähig und führt mit Nickelcarbonyl zum entsprechenden Metalltetraisonitril, $Ni(CN \cdot C_6H_5)_4$, während mit Methylisonitril gemischte Typen wie $OC \cdot Ni(CN \cdot CH_3)_3$ entstehen. Isonitril-Kobaltverbindungen wurden bei der Reaktion von Phenylisonitril mit Kobaltcarbonylen festgestellt.

3. Metallisonitrile zeichnen sich gegenüber den Metallcarbonylen durch erheblich größere Beständigkeit (höherer Schmelz- bzw. Zersetzungspunkt), gutes Kristallisationsvermögen, tiefere Farbe und zum Teil nur mäßige Löslichkeit in indifferenten Mitteln aus. Metallphenylisonitrile sind intensiver gefärbt und viel leichter löslich in indifferenten Mitteln als die entsprechenden Methylverbindungen.

4. Durch ihre Eigenschaften und ihr chemisches Verhalten sind die Metallisonitrile als echte Durchdringungskomplexe charakterisiert; wie bei den Metallcyano- und Kohlenoxydverbindungen handelt es sich um eine Metall-Kohlenstoff-Bindung. Die Abstufung der Eigenschaften gegenüber den Carbonylen erklärt sich jedenfalls aus dem ausgeprägteren Dipolcharakter der Isonitrile.

Die Chemie der Metallisonitrile soll in jeder Richtung, besonders hinsichtlich ihrer Beziehungen zu den Metallcarbonylen, ausgebaut werden. Zur experimentellen Durchführung der Arbeiten haben die Herren Prof. Dr.-Ing. F. Seel und Dozent Dr.-Ing. R. Nast wertvolle Gesichtspunkte beigetragen; die beschriebenen Versuche wurden von den Herren Dr.-Ing. R. Brück (Kobaltisonitril), Dipl.-Chem. H. Roos (Methylierung von $Ni(CN)_4K_4$) und Dipl.-Chem. E. Böckly (Nickelisonitrile, Versuche mit Eisencarbonyl etc.) bearbeitet.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der mathematisch-physikalischen Klasse der Bayerischen Akademie der Wissenschaften München

Jahr/Year: 1951

Band/Volume: 1950

Autor(en)/Author(s): Hieber Walter

Artikel/Article: Metallisonitrile. Ein neuer Typ metallorganischer Verbindungen 33-39