

Henri Brunner

Über Nitrosyl-Metall-Komplexe, V¹⁾

Die Cyclopentadienyl-cyano-carbonyl-nitrosyl-Anionen von Chrom, Molybdän und Wolfram

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München
(Eingegangen am 31. Juli 1968)

Die Einwirkung von $\text{NaN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ (2), das komplexgebundene CO-Gruppen in CN-Gruppen überführt, auf die Carbonyl-nitrosyl-Verbindungen 1 sollte, wenn der Angriff am CO erfolgt, CN-Verbindungen, wenn er am NO einsetzt, dagegen N_2 -Komplexe ergeben. Die mit 60–80% Ausbeute isolierbaren Na-Salze der CN-Komplexe 3 beweisen, daß die Base 2 an der CO-Gruppe angreift. Die Cyclopentadienyl-cyano-carbonyl-nitrosyl-Anionen 3 wurden als Na- und als $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ -Salze charakterisiert. In den in Form von Monohydraten vorliegenden Na-Salzen ist das Hydratwasser über Wasserstoffbrücken an den Nitrosyl-Sauerstoff gebunden.

In den meisten Metallcarbonyl-Komplexen lassen sich die CO-Gruppen durch eine Vielzahl anderer Donorsysteme vom Metallatom verdrängen. Substitutionsreaktionen am Carbonyl-Kohlenstoff unter Erhaltung der Metall-Kohlenstoff-Bindung dagegen sind bisher nur wenige bekannt. So gelingt zum Beispiel der Austausch des Carbonyl-Sauerstoffs gegen ^{18}O , wenn man ^{18}O -haltige Basen auf kationische Carbonyl-Komplexe einwirken läßt²⁾. Bei der Umsetzung von Carbonylen mit Natrium-bis-(trimethylsilyl)-amid wird der Sauerstoff der Carbonyl-Gruppe durch Stickstoff ersetzt, wobei Cyano-Komplexe entstehen³⁾. Diese Methode ist zur präparativen Darstellung von CN-Verbindungen geeignet⁴⁾. Die gleiche Reaktion, mit Nitrosyl-Komplexen durchgeführt, sollte Stickstoff-Komplexe ergeben. Da CO-freie Nitrosyl-Komplexe bisher nicht reagierten, wurde das Verhalten der Cyclopentadienyl-dicarbonyl-nitrosyl-Verbindungen von Chrom, Molybdän und Wolfram gegenüber $\text{NaN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ untersucht.

Diese Substitutionsreaktionen dürften durch nucleophilen Angriff des Silylamids 2 auf den Carbonyl-Kohlenstoff bzw. den Nitrosyl-Stickstoff eingeleitet werden. Basenadditionen an Carbonyl-Verbindungen wurden in letzter Zeit intensiv untersucht⁵⁾. Ähnliche Addukte von Nitrosyl-Verbindungen sind schon länger bekannt⁶⁾.

¹⁾ IV. Mittel.: H. Brunner, J. organometal. Chem. 14, 173 (1968).

²⁾ E. L. Muettterties, Inorg. Chem. 4, 1841 (1965).

³⁾ U. Wannagat und H. Seyffert, Angew. Chem. 77, 457 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 438 (1965).

⁴⁾ R. B. King, Inorg. Chem. 6, 25 (1967).

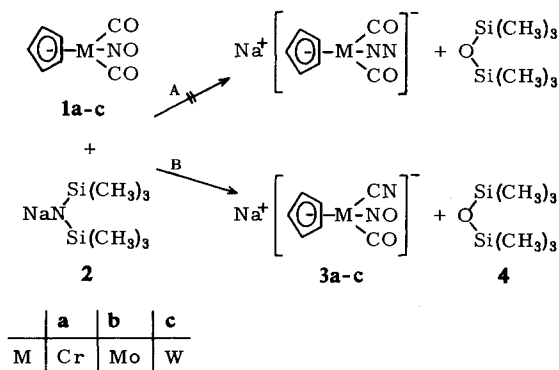
⁵⁾ E. O. Fischer und A. Maasböhl, Chem. Ber. 100, 2445 (1967).

⁶⁾ B. F. G. Johnson und J. A. McCleverty, Nitric Oxide Compounds of Transition Metals, in F. A. Cotton, Progress in Inorganic Chemistry, Vol. 7, S. 277, Interscience Publishers, New York-London-Sydney 1966.

Die bei der Umsetzung der Cyclopentadienyl-dicarbonyl-nitrosyle **1** mit dem Amid **2** entstehenden Produkte sollten darüber Aufschluß geben, ob in Carbonyl-nitrosyl-Verbindungen die CO- oder die NO-Gruppe leichter nucleophil angegriffen wird.

Darstellung und Eigenschaften von Salzen der $[C_5H_5M(CN)(CO)NO]^-$ -Anionen **3**

Läßt man die Base **2** in Benzol bei Raumtemperatur auf die Cyclopentadienyl-dicarbonyl-nitrosyle **1a–c** einwirken, so färben sich die Reaktionsmischungen rasch dunkel. Nach einiger Zeit scheiden sich braune bis rote Niederschläge ab. Die entstandenen ionischen Produkte werden in Wasser an Sephadex G 10 chromatographiert. Nach einigen Zonen geringer Intensität, die vorwiegend anorganische Verbindungen enthalten, wird jeweils eine intensive Zone eluiert, die aus den Na-Salzen **3a–c** der Cyclopentadienyl-cyano-carbonyl-nitrosyl-Anionen besteht. Man erhält sie als Monohydrate. **3a** ist olivgrün, **3b** rot und **3c** rotviolett. Das Hydratwasser kann durch Erhitzen auf 90° i. Hochvak. weitgehend entfernt werden; die Verbindungen werden dadurch allerdings sehr hygroskopisch. An der Luft gehen sie deshalb rasch wieder in die Monohydrate über. Die Na-Salze lösen sich gut in Wasser, Methanol, Aceton und THF.



Versetzt man die wäßrigen Lösungen der Na-Salze **3a–c** mit $As(C_6H_5)_4Cl$, so fallen die entsprechenden Tetraphenylarsonium-Salze in nahezu quantitativer Ausbeute aus. Im Gegensatz zu den Na-Salzen, die sich bei Temperaturen um 200° zu zersetzen beginnen, besitzen diese Verbindungen scharfe Schmelzpunkte. Die im festen Zustand luftbeständigen Tetraphenylarsonium-Salze sind in Methanol, Aceton und Methylchlorid löslich.

Während die Cyclopentadienyl-tricarbonyl-Anionen von Chrom, Molybdän und Wolfram äußerst leicht oxydiert werden, sind die Cyano-carbonyl-nitrosyl-Salze **3**, in denen 2 CO-Gruppen durch das CN/NO-Paar ersetzt sind, relativ luftstabil.

CN-haltige Komplexe lassen sich in der Regel leicht protonieren bzw. alkylieren^{4,7,8}). Nach Ansäuern einer wäßrigen Lösung von **3b** bei 0° jedoch kann man zwar eine rote Verbindung in die überschlottete Benzolphase schütteln, die Lösung zersetzt sich aber auch unter Luftausschluß rasch unter Abscheidung brauner Flocken.

⁷⁾ E. O. Fischer und R. J. J. Schneider, *J. organometal. Chem.* **7**, 1242 (1968).

⁸⁾ L. Malatesta, *Isocyanide Complexes of Metals*, in *F. A. Cotton, Progress in Inorganic Chemistry*, Vol. 1, S. 283, Interscience Publishers, New York-London-Sidney 1959.

Hinweise auf die Bildung von N_2 -Komplexen gemäß Reaktionsweg A konnten nicht erhalten werden. Der nucleophile Angriff von **2** erfolgt also, wie die Ausbeuten von 60–80% an den entsprechenden Cyano-Komplexen zeigen, am Carbonyl-Kohlenstoff. Ähnlich führt die Addition des Methylat-Ions an das $[C_5H_5Mn(CO)_2NO]^+$ -Kation zum Addukt $C_5H_5Mn(CO)(NO)CO_2CH_3^9$.

Diskussion der Spektren

Neben den Banden des zentrisch gebundenen Fünfrings zeigen die IR-Spektren der Na- und $As(C_6H_5)_4$ -Salze im Cyanid-, Carbonyl- und Nitrosyl-Bereich jeweils eine starke Bande (Tab.). Während die CN-Schwingungsfrequenzen nur geringfügig variieren, sind die CO- und die NO-Valenzschwingungen beim Übergang vom Chrom zum Wolfram nach niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Eine ähnliche Frequenzabstufung ist bereits in den Ausgangsprodukten **1a–c** zu erkennen. Damit unterscheiden sich diese Verbindungen von den Hexacarbonylen der 6. Neben- und ihren Derivaten, die beim Molybdän Extremwerte aufweisen¹⁰.

In den $[C_5H_5M(CN)(CO)NO]^-$ -Anionen ist gegenüber den Neutralkomplexen **1a–c** eine der bevorzugt zur Rückbindung befähigten CO-Gruppen durch den wesentlich schwächer rückbindenden CN-Liganden ersetzt. Gleichzeitig bewirkt die negative Ladung eine Zunahme der Ladungsdichte am Metall. Beide Effekte bedingen eine verstärkte Rückbindung zu der noch verbleibenden CO-Gruppe und vor allem zu der NO-Gruppe, die von allen Liganden am besten zur Rückbindung geeignet ist. Dies hat, verglichen mit den Verbindungen **1a–c**, eine starke Verschiebung der CO- und der NO-Valenzschwingungen nach niedrigeren Wellenzahlen zur Folge. Die NO-Schwingungen liegen damit zum Teil schon im Bereich der Brückenschwingungen.

Während die $As(C_6H_5)_4$ -Salze wasserfrei anfallen, liegen die Na-Salze definiert als Monohydrate vor. Die Wasserbanden im IR-Spektrum erscheinen bei etwa 3570 (ν_{OH}) und 1625/cm (δ_{OH}). Wie das Wassermolekül gebunden ist, ergibt sich aus der Lage der übrigen IR-Banden. An den Festkörperspektren in Nujol fällt auf, daß die

CN-, CO- und NO-IR-Valenzschwingungen (in cm^{-1}) der Komplexe **1** und **3**

Verbindung	Lösungsmittel	ν_{CN}	ν_{CO}	ν_{NO}
$C_5H_5Cr(CO)_2NO$ (1a)	C_6H_6		2018, 1947	1704
$C_5H_5Mo(CO)_2NO$ (1b)	C_6H_6		2016, 1936	1674
$C_5H_5W(CO)_2NO$ (1c)	C_6H_6		2006, 1923	1665
$NaC_5H_5Cr(CN)(CO)NO \cdot H_2O$ (3a · H_2O)	THF	2077	1897	1634
$NaC_5H_5Mo(CN)(CO)NO \cdot H_2O$ (3b · H_2O)	THF	2094	1889	1597
$NaC_5H_5W(CN)(CO)NO \cdot H_2O$ (3c · H_2O)	THF	2079	1867	1578
$As(C_6H_5)_4C_5H_5Cr(CN)(CO)NO$	CH_2Cl_2	2075	1890	1612
$As(C_6H_5)_4C_5H_5Mo(CN)(CO)NO$	CH_2Cl_2	2079	1883	1570
$As(C_6H_5)_4C_5H_5W(CN)(CO)NO$	CH_2Cl_2	2075	1861	1550
$NaC_5H_5Cr(CN)(CO)NO \cdot H_2O$	Nujol	2088	1925	1576 br
$NaC_5H_5Mo(CN)(CO)NO \cdot H_2O$	Nujol	2096	1916	1527 br
$NaC_5H_5W(CN)(CO)NO \cdot H_2O$	Nujol	2088	1887	1504 br

⁹ R. B. King, M. B. Bisnette und A. Fronzaglia, J. organometal. Chem. **4**, 256 (1965).

¹⁰ W. E. Stanclift und D. G. Hendricker, Inorg. Chem. **7**, 1242 (1968).

NO-Bande gegenüber den Lösungsspektren nochmals stark nach niedrigeren Wellenzahlen verschoben ist (Tab.), während die CO-Schwingungen höher liegen als in den Lösungsspektren. Zusätzlich sind die NO-Banden stark verbreitert. Diese Befunde deuten darauf hin, daß das Wassermolekül über Wasserstoffbrücken an den Nitrosylsauerstoff gebunden ist. Damit ist sowohl die weitere Schwächung der N—O-Bindung als auch die Breite der NO-Bande zu erklären.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Hydrate der Na-Salze in D_2O zeigen neben dem H_2O -Signal nur je 1 scharfes Signal für die Cyclopentadienyl-Protonen, das in **3a** um 22, in **3b** um 53 und in **3c** um 56 Hz gegenüber dem H_2O -Signal nach niedrigeren Feldern verschoben ist. Berücksichtigt man den H_2O -Gehalt des verwendeten D_2O , so verhalten sich die Signal-Flächen der beiden Protonenarten in allen 3 Fällen ungefähr wie 5 : 2, womit die Zusammensetzung der bereits analytisch und IR-spektroskopisch gesicherten Monohydrate bestätigt wird.

Die Na-Salze ergeben bei der Leitfähigkeitsmessung in Wasser Werte, die die Verbindungen als 1 : 1-Elektrolyte ausweisen.

Herrn Prof. Dr. E. O. Fischer bin ich für die freundliche Unterstützung dieser Arbeit sehr zu Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

1) $\text{NaC}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CN})(\text{CO})\text{NO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**3a**· H_2O): Die Lösung von 0.88 g (4.3 mMol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_2\text{NO}$ (**1a**), dargestellt wie **1b**¹¹⁾, in 20 ccm absol., N_2 -gesätt. Benzol wird unter Rühren mit 1.17 g (6.4 mMol) $\text{NaN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ (**2**) in 30 ccm Benzol versetzt. Dabei färbt sich die Reaktionsmischung rotbraun. Nach 12stdg. Rühren bei Raumtemp. hat sich ein brauner Niederschlag abgesetzt, der abfiltriert und mit Benzol gewaschen wird. Anschließend löst man ihn in 5—10 ccm N_2 -gesätt. Wasser und gibt auf eine 40-cm-Säule mit in Wasser aufgeschlämmtem Sephadex G 10. Vor der rotbraunen Hauptzone eluiert man einige Zonen geringer Intensität. Nach Abziehen des Wassers aus der rotbraunen Lösung bei Raumtemp. i. Hochvak. erhält man 0.8 g (76%) olivgrüne Kristalle. Die hygroskopische Verbindung färbt sich an der Luft rotbraun und löst sich mit der gleichen Farbe in Wasser.

$\text{NaC}_7\text{H}_7\text{CrN}_2\text{O}_3$ (242.2) Ber. C 34.72 H 2.91 N 11.57 Cr 21.48

Gef. C 34.64 H 3.18 N 11.62 Cr 21.36

Leitfähigkeit: $85.5 \Omega^{-1} \text{cm}^2$ (20.3 mg/20 ccm H_2O)

2) $\text{NaC}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CN})(\text{CO})\text{NO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**3b**· H_2O): 1.0 g (4 mMol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2\text{NO}$ ¹¹⁾ (**1b**) und 1.1 g (6 mMol) $\text{NaN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ (**2**) ergeben in 50 ccm Benzol einen roten Niederschlag, der wie unter 1) gewaschen und gelöst wird. Die rote Hauptzone der Chromatographie an Sephadex G 10 enthält 0.87 g **3b**· H_2O (75%). An der Luft färben sich die roten Kristalle und ihre wäbr. Lösungen unter Zersetzung langsam gelb.

$\text{NaC}_7\text{H}_7\text{MoN}_2\text{O}_3$ (286.1) Ber. C 29.39 H 2.47 N 9.79 Gef. C 29.31 H 2.70 N 9.76

Leitfähigkeit: $85.2 \Omega^{-1} \text{cm}^2$ (42.1 mg/20 ccm H_2O)

3) $\text{NaC}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CN})(\text{CO})\text{NO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**3c**· H_2O): Aus der Umsetzung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_2\text{NO}$ (**1c**), dargestellt wie **1b**¹¹⁾, mit $\text{NaN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ (**2**) erhält man nach Chromatographie wie unter 1) 58% rotviolette Kristalle, die längere Zeit unzersetzt an der Luft haltbar sind.

$\text{NaC}_7\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_3\text{W}$ (374.0) Ber. C 22.48 H 1.89 N 7.49 Gef. C 22.44 H 1.93 N 7.65

Leitfähigkeit: $88.8 \Omega^{-1} \text{cm}^2$ (27.4 mg/20 ccm H_2O)

¹¹⁾ R. B. King, Inorg. Chem. **6**, 30 (1967).

4) $As(C_6H_5)_4C_5H_5Cr(CN)(CO)NO$: Eine wäßr. Lösung von $NaC_5H_5Cr(CN)(CO)NO \cdot H_2O$ ($3a \cdot H_2O$) wird bei Raumtemp. unter Rühren mit einem geringen Überschuß von $As(C_6H_5)_4Cl$ in Wasser versetzt. Es scheidet sich nahezu quantitativ ein grüner Niederschlag aus. Er wird abfiltriert, gründlich mit Wasser gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Das grüne Salz ist im festen Zustand luftbeständig. Schmp. 160.5° .

$As(C_6H_5)_4]C_7H_5CrN_2O_2$ (584.5) Ber. C 63.71 H 4.31 Cr 8.90 N 4.79
Gef. C 63.46 H 4.48 Cr 8.80 N 4.98

5) $As(C_6H_5)_4C_5H_5Mo(CN)(CO)NO$: Wie unter 4) beschrieben, wird eine wäßr. Lösung von $NaC_5H_5Mo(CN)(CO)NO \cdot H_2O$ mit $As(C_6H_5)_4Cl$ versetzt. Nach Filtrieren, Waschen und Trocknen erhält man in praktisch quantitativer Ausb. das luftbeständige hellbraune Produkt, Schmp. 171.5° .

$As(C_6H_5)_4]C_7H_5MoN_2O_2$ (628.4) Ber. C 59.25 H 4.01 N 4.46
Gef. C 58.61 H 4.07 N 4.52

6) $As(C_6H_5)_4C_5H_5W(CN)(CO)NO$: Auf die gleiche Weise läßt sich fast quantitativ das luftbeständige $As(C_6H_5)_4C_5H_5W(CN)(CO)NO$ gewinnen. Schmp. 178° .

$As(C_6H_5)_4]C_7H_5N_2O_2W$ (716.3) Ber. C 51.98 H 3.52 N 3.91
Gef. C 51.67 H 3.42 N 4.03

[330/68]