

## ÜBER NITROSYL-METALL-KOMPLEXE VII\*. ZUR KOMPLEXCHEMIE DER CYCLOPENTADIENYL- NITROSYL-VERBINDUNGEN VON EISEN UND KOBALT

HENRI BRUNNER UND HERBERT WACHSMANN

*Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule München (Deutschland)*

(Eingegangen am 4. September 1968)

### SUMMARY

The oxidative cleavage of the iron-iron bonds in cyclopentadienylnitrosyliron with iodine yields  $C_5H_5Fe(NO)I_2$ . The anion,  $(C_5H_5FeNO)_2^{2-}$ , resulting in the reduction of cyclopentadienylnitrosyliron with Na-amalgam reacts with  $CH_3I$  to give the dimeric methyl derivative  $[C_5H_5Fe(NO)CH_3]_2$ , which according to its mass spectrum and ESR spectrum exists in the gas phase as the monomeric radical.

The reaction of cyclopentadienylnitrosyliron with  $P(C_6H_5)_3$  yields  $Fe(NO)_2[P(C_6H_5)_3]_2$  with loss of the cyclopentadienyl group and intermolecular migration of NO-groups. In the reaction of  $(C_5H_5FeNO)_2$  with CO the NO-groups are eliminated and  $[C_5H_5Fe(CO)_2]_2$  is isolated in high yield. In this reaction compounds are formed which are only stable in solution. Attempts to obtain these products have only led to the isolation of cyclopentadienylnitrosyliron.

Because of the instability of the anions formed in the reduction of  $(C_5H_5CoNO)_2$  with Na-amalgam no methyl derivative according to the corresponding iron compound could be isolated. The reaction of  $(C_5H_5CoNO)_2$  with iodine yields  $C_5H_5Co(NO)I$ . The compound is monomeric in solution and in the gas phase, but more highly associated in the solid state by NO-bridges. Its stability is considerably greater than that of the corresponding nickel compound  $C_5H_5Ni(CO)I$ .

### ZUSAMMENFASSUNG

Die oxydative Spaltung der Eisen-Eisen-Bindungen in Cyclopentadienylnitrosyleisen mit Jod liefert  $C_5H_5Fe(NO)J_2$ . Das bei der Reduktion von Cyclopentadienylnitrosyleisen mit Na-Amalgam entstehende Anion  $(C_5H_5FeNO)_2^{2-}$  kann mit  $CH_3J$  in das zweikernige Methyl-Derivat  $[C_5H_5Fe(NO)CH_3]_2$  überführt werden, das, wie Massenspektrum und ESR-Spektrum zeigen, im Gaszustand in Form der monomeren Radikale vorliegt.

Die Umsetzung von Cyclopentadienylnitrosyleisen mit  $P(C_6H_5)_3$  führt unter Verlust des Cyclopentadienyl-Rings und intermolekularer Wanderung von NO-Gruppen zu  $Fe(NO)_2[P(C_6H_5)_3]_2$ . Bei der Reaktion von Cyclopentadienylnitrosyl-

\* VI. Mitteilung siehe Ref. I.

eisen mit CO werden dagegen die NO-Gruppen abgespalten und es entsteht  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{-Fe}(\text{CO})_2]_2$  in hoher Ausbeute. Daneben bilden sich bei dieser Reaktion nur in Lösung beständige Verbindungen, die beim Versuch, sie zu isolieren, in Cyclopentadienylnitrosyleisen übergehen.

Wegen der Zersetzlichkeit der bei der Reduktion von  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{CoNO})_2$  mit Na-Amalgam entstehenden Anionen konnte kein der Eisen-Verbindung entsprechendes Methyl-Derivat isoliert werden. Das bei der Reaktion von  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{CoNO})_2$  mit Jod entstehende  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{NO})\text{J}$  ist in Lösung und im Gaszustand monomer, im festen Zustand aber über NO-Brücken höher assoziiert. Seine Stabilität übertrifft die der entsprechenden Nickel-Verbindung  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{CO})\text{J}$  beträchtlich.

#### EINLEITUNG

Die vor kurzem beschriebenen Verbindungen Cyclopentadienylnitrosylkobalt<sup>2</sup> und Cyclopentadienylnitrosyleisen<sup>3</sup> sind leicht in grösseren Mengen darzustellen. Sie kommen daher als Ausgangsprodukte für die Gewinnung von Kobalt- und Eisen-Verbindungen in Frage, die ausser dem Cyclopentadienyl-Rest und der NO-Gruppe noch andere Substituenten im Molekül enthalten. So sollte die oxydative bzw. reduktive Spaltung der Kobalt-Kobalt-Bindung in  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{CoNO})_2$  zu neuen gemischten Cyclopentadienylnitrosyl-Derivaten des Kobalts führen. Für Cyclopentadienylnitrosyleisen dagegen ergeben sich, bedingt durch die beiden Metall-Metall-Bindungen pro Eisenatom, mehrere Reaktionsmöglichkeiten. Neben dem oxydativen bzw. reduktiven Angriff auf die Eisen-Eisen-Bindungen sind auch bei der Umsetzung mit Lewis-Basen, die niedrige Wertigkeitsstufen zu stabilisieren vermögen, neue Cyclopentadienylnitrosyl-Verbindungen des Eisens zu erwarten. Ausserdem sollte die Untersuchung des komplexchemischen Verhaltens von Cyclopentadienylnitrosyleisen Aufschlüsse darüber geben, ob die Verbindung zwei- oder dreikernig ist.

Die Reaktionen der dem Cyclopentadienylnitrosyleisen entsprechenden Verbindungen  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{CoCO})_3$ ,<sup>4</sup> und  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCO})_3$ ,<sup>5,6</sup> konnten bisher nicht untersucht werden, da diese Komplexe nur in geringen Mengen zur Verfügung standen. Die chemischen Eigenschaften des leicht zugänglichen  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NiCO})_2$ , das nach dem Nitrosylverschiebungssatz<sup>7</sup> dem  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{CoNO})_2$  analog ist, sind dagegen gut erforscht<sup>8</sup>. Ein Vergleich der Reaktionen von  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NiCO})_2$  und  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{CoNO})_2$  und der Stabilität der dabei entstehenden Produkte erschien äusserst aufschlussreich.

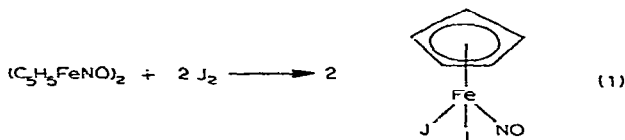
#### OXYDATIVE UND REDUKTIVE AUFSPALTUNG DER METALL-METALL-BINDUNGEN IN CYCLOPENTADIENYLNITROSYLEISEN

##### 1. *Dijodocyclopentadienylnitrosyleisen*

Metall-Metall-Bindungen lassen sich im allgemeinen mit Halogenen leicht unter Bildung von Metall-Halogen-Verbindungen aufspalten. Insbesondere Jod mit seinem niedrigen Oxydationspotential ist für Reaktionen dieser Art geeignet. Bei der Einwirkung von je 1 Mol  $\text{J}_2$  auf jede Metall-Metall-Bindung in Cyclopentadienylnitrosyleisen sollte daher das monomere  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{NO})\text{J}_2$  entstehen.

Setzt man Cyclopentadienylnitrosyleisen in Methylenchlorid mit der entsprechenden Menge Jod um, so färbt sich die ursprünglich grüne Lösung violett.

Beim Einengen fallen schwarzviolette Kristalle der Zusammensetzung  $C_5H_5Fe(NO)J_2$  aus, die sich nach Gleichung (1) bilden. Die Verbindung ist sowohl im festen Zustand als auch in Lösung luftbeständig. Sie kann bei  $110^\circ$  unter teilweiser Zersetzung im Hochvakuum sublimiert werden.



Im IR-Spektrum von  $C_5H_5Fe(NO)J_2$  in KBr tritt nur eine NO-Valenzschwingung bei  $1835\text{ cm}^{-1}$  auf, also im Bereich endständiger NO-Frequenzen. Die Banden bei  $3067$ ,  $1420$ ,  $1124$ ,  $1004$ ,  $859$  und  $835\text{ cm}^{-1}$  sind für zentrisch gebundene Cyclopentadienyl-Ringe charakteristisch. Das  $^1H$ -NMR-Spektrum von  $C_5H_5Fe(NO)J_2$  in Deuteroaceton zeigt nur das  $C_5H_5$ -Signal bei  $4.1\tau$ , bezogen auf TMS als internem Standard.  $C_5H_5Fe(NO)J_2$  ist in Methylenchlorid gut löslich; in Benzol löst es sich dagegen, vor allem bei tiefen Temperaturen, nur mässig. Daher konnte das Molekulargewicht des Komplexes kryoskopisch nicht bestimmt werden. Der Molekülpeak im Massenspektrum bei  $401$  beweist jedoch den monomeren Charakter der Verbindung. Die übrigen Peaks des Massenspektrums kommen durch Abspaltung von Jod, NO oder  $C_5H_5$  aus der Verbindung  $C_5H_5Fe(NO)J_2$  zustande und belegen damit ebenfalls Struktur und Zusammensetzung.

$C_5H_5Fe(NO)J_2$  entspricht nach dem Nitrosylverschiebungssatz der Verbindung  $C_5H_5Co(CO)J_2$ <sup>9,10</sup>. Ebenso wie die CO-Valenzschwingung im Kobalt-Derivat, liegt auch die NO-Schwingung von  $C_5H_5Fe(NO)J_2$  wegen der hohen positiven Wertigkeitsstufe des Zentralmetalls mit  $1835\text{ cm}^{-1}$  bei relativ hohen Wellenzahlen.

Bei der Umsetzung von  $Fe_3(CO)_{12}$  mit Jod im Unterschuss wurde in kleiner Menge eine Verbindung  $J(CO)_4Fe-Fe(CO)_4J$  erhalten<sup>11</sup>. Da die Reaktion von Cyclopentadienylnitrosyleisen mit Jod unter milden Bedingungen verläuft, lag es nahe, auch bei diesem System mit einem Jod-Unterschuss zu versuchen, nur einen Teil der Metall-Metall-Bindungen aufzuspalten. Dabei entstehende grössere Bruchstücke sollten dann Rückschlüsse auf die Struktur von Cyclopentadienylnitrosyleisen ermöglichen. Es gelang jedoch nicht, mehrkernige Jod- und NO-haltige Produkte zu isolieren. Vielmehr entstand in allen Fällen  $C_5H_5FeNOJ_2$ . Daneben wurden bei der Chromatographie noch Ferrocen sowie eine braune NO-freie Substanz beobachtet, die sich nicht mit unpolaren Lösungsmitteln eluieren liess. Ferrocen und die braune Verbindung traten auch bei den Versuchen mit der äquivalenten Menge Jod auf, jedoch in wesentlich geringeren Mengen.

Bei der Reaktion von Cyclopentadienylnitrosyleisen mit der äquivalenten Menge Schwefel in Methylenchlorid oder Benzol erhält man braune Lösungen, die, wie die Chromatographie zeigte, aus 4 verschiedenen Produkten bestehen.

Verbindung 1, gegenüber den anderen Produkten sehr kohlenstoffreich, enthält laut IR-Spektren endständige NO-Gruppen, aber keinen  $\pi$ -gebundenen Cyclopentadienyl-Rest mehr, während die übrigen 3 Verbindungen neben dem Cyclopentadienyl-Ring endständige und brückenständige NO-Gruppen im Molekül aufweisen. Die Schwerlöslichkeit und die geringe Flüchtigkeit der Verbindungen

verhinderte die Bestimmung von Molgewichten bzw. die Aufnahme von Massenspektren, so dass ihre Strukturen noch nicht ermittelt werden konnten. In den Massenspektren wurden nur das dimere Cyclopentadienylnitrosyleisen und dessen Bruchstücke beobachtet. Die Bildung der dimeren Einheit  $(C_5H_5FeNO)_2$  bei der Zersetzung der Schwefel-Derivate von Cyclopentadienylnitrosyleisen dürfte einen Beweis für dessen dimere Struktur<sup>3</sup> darstellen.

## 2. Cyclopentadienylmethylnitrosyleisen

Die reduktive Spaltung der Metall-Metall-Bindungen in Cyclopentadienylnitrosyleisen wurde mit  $NaBH_4$  und mit Na-Amalgam versucht.  $NaBH_4$  reduziert den Komplex langsam bis zum Metall, ohne dass Zwischenstufen nachweisbar sind. Dagegen färbt sich seine grüne THF-Lösung bei der Einwirkung von Na-Amalgam rasch rotbraun, was auf eingetretene Reduktion hinweist. Schon nach kurzer Zeit kommt es ausserdem zur Abscheidung von metallischem Eisen. Um entstandene ionische Produkte in die stabileren Methyl-Derivate zu überführen, versetzt man die Lösung bei  $0^\circ$  mit Methyljodid. Bei der Chromatographie des Reaktionsgemisches läuft der grünen Zone des Ausgangsmaterials eine braune Zone voraus. Engt man die braune Lösung ein, so erhält man schuppige, glänzende Kristalle der Zusammensetzung Cyclopentadienylmethylnitrosyleisen in 37% Ausbeute. Die Substanz ist sehr luftempfindlich. Sie lässt sich bei  $60-70^\circ$  im Hochvakuum sublimieren.

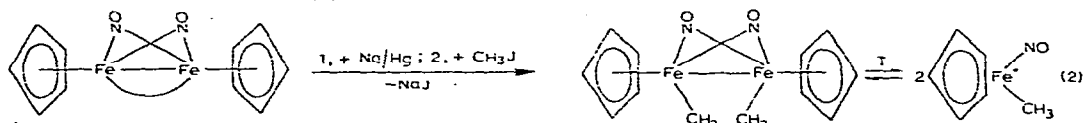
Im IR-Spektrum von Cyclopentadienylmethylnitrosyleisen treten zwei Absorptionsbanden bei  $1572$  und  $1504\text{ cm}^{-1}$  im Bereich brückenständiger NO-Gruppen auf. Endständige NO-Gruppen sind in dieser Verbindung nicht enthalten. Die Banden des zentrisch gebundenen  $C_5H_5$ -Restes liegen bei  $3067$ ,  $1414$ ,  $1114$ ,  $1000$ ,  $824$ ,  $812$  und  $758\text{ cm}^{-1}$ . Die Absorptionen bei  $2876$  und  $1157\text{ cm}^{-1}$  sind für Übergangsmetall-Methyl-Verbindungen charakteristisch.

Das  $^1H$ -NMR-Spektrum der Cyclopentadienylmethyl-Verbindung, aufgenommen in Deuterobenzol, zeigt 2 Signale. Das der Cyclopentadienyl-Protonen liegt bei  $5.59\tau$ ; das der Protonen der Methylgruppe bei  $10.04\tau$ , bezogen auf TMS als internem Standard. Das Intensitätsverhältnis der Protonen des Fünfrings und der Methylgruppe ist ungefähr gleich  $5:3$ .

Cyclopentadienylmethylnitrosyleisen erweist sich als dimer. Die kryoskopische Molgewichtsbestimmung in Benzol ergab den Wert 329 (Theorie 332). Demgegenüber findet man im Massenspektrum den Molekülpeak bei 166, was der monomeren Einheit entspricht. Die übrigen Peaks des Massenspektrums sind auf die Abspaltung von NO-,  $C_5H_5$ - oder  $CH_3$ -Gruppen aus dem monomeren Bruchstück bzw. auf bekannte Umlagerungen zurückzuführen. Um zu entscheiden, ob die monomeren Teilchen schon im Gaszustand vorliegen oder ob diese erst bei der Ionisierung im Massenspektrometer aus den Dimeren gebildet werden, wurde der Dampf von Cyclopentadienylmethylnitrosyleisen an einem mit flüssigem Stickstoff gekühlten Finger abgeschreckt und das Sublimat im ESR-Gerät vermessen. Mit Hilfe dieser Methode konnte z.B. gezeigt werden, dass beim Erhitzen der dimeren Verbindungen  $Co_2(CO)_8$ <sup>12</sup>,  $(C_5H_5)_4Rh_2$  und  $(C_5H_5)_4Ir_2$ <sup>13</sup> die monomeren Einheiten entstehen. Diese Radikale lassen sich bei tiefer Temperatur nachweisen; sie dimerisieren aber bei höheren Temperaturen wieder. Das im ESR-Spektrum der abgeschreckten Probe aufgefundene Signal beweist, dass in den Cyclopentadienylmethylnitrosyleisen-Molekülen im Gaszustand ungepaarte Elektronen vorhanden

sind. Beim Erwärmen des Sublimats auf Raumtemperatur verschwindet das Signal, da die monomeren Einheiten wieder in die dimeren übergehen. Cyclopentadienylmethylnitrosyleisen ist also im Gaszustand paramagnetisch und monomer, im festen Zustand und auch in Lösung dagegen dimer. Das Aufbrechen in die monomeren Bruchstücke beim Übergang in den Gaszustand erklärt auch die für zweikernige Verbindung erstaunlich niedrige Sublimationstemperatur.

Darstellung und Dissoziation von Cyclopentadienylmethylnitrosyleisen erfolgen nach Gleichung (2):



Analyse, Spektren und Molgewichtsbestimmung beweisen also, dass bei dieser Reaktion nicht das einkernige Dimethyl-Derivat sondern das dimere Produkt  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{NO})\text{CH}_3]_2$  entsteht. Die Bildung dieser zweikernigen Verbindung unter den genannten schonenden Bedingungen stellt einen weiteren chemischen Beweis für die zweikernige Struktur von Cyclopentadienylnitrosyleisen dar.

Die leichte Zugänglichkeit des Methylderivats liess vermuten, dass auch andere Derivate des Anions  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{FeNO})_2^{2-}$  darzustellen sind. Aber sowohl bei der Protonierung als auch beim Versuch die beiden Eisenatome des zweikernigen Anions durch Umsetzung mit Dijodmethan bzw. Dibromäthan durch Ein bzw. Zwei Kohlenstoffbrücken zu verbinden, entstanden nicht die erwarteten Produkte, sondern das Ausgangsmaterial Cyclopentadienylnitrosyleisen. Die Reaktion mit Dijodmethan ergab darüberhinaus noch geringe Mengen an Ferrocen und Dijodocyclopentadienylnitrosyleisen.

Das durch Reduktion von Cyclopentadienylnitrosyleisen mit Na-Amalgam entstehende  $\text{Na}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{FeNO})_2$  sollte sich auch zum Aufbau von Metalldreiringen mit gleichen oder verschiedenen Metallatomen eignen. Als Reaktionspartner wurden die Dihalogen-Verbindungen  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$  und  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{J}_2$  eingesetzt. Aber unter den verschiedensten Reaktionsbedingungen, auch nach Vereinigung der Reaktionspartner bei  $-80^\circ$  mit nachfolgendem langsamem Auftauen, dominierte stets die Redox-Reaktion. Die Dihalogen-Verbindungen wurden reduziert und das  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{FeNO})_2^{2-}$  Anion wurde zu Cyclopentadienylnitrosyleisen oxydiert, ohne dass dreikernige Derivate nachweisbar waren.

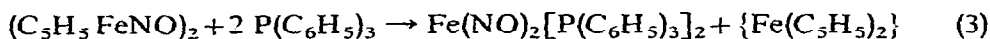
#### VERHALTEN VON CYCLOPENTADIENYLNITROSYLEISEN GEGENÜBER DONORSYSTEMEN

##### 1. Umsetzung von Cyclopentadienylnitrosyleisen mit Triphenylphosphin

Die Reaktion von  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  mit Triphenylphosphin ergibt neben dem Disubstitutionsprodukt  $\text{Fe}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$  die monosubstituierte Verbindung  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ <sup>14,15</sup>. Bei der Einwirkung von Triphenylphosphin auf Cyclopentadienylnitrosyleisen war unter Aufspaltung der Eisen-Eisen-Bindungen als Reaktionsprodukt der Komplex  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{NO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  zu erwarten. Cyclopentadienylnitrosyleisen reagiert mit Triphenylphosphin sehr langsam. Erst in siedendem Xylol ist die Reaktion nach einigen Tagen vollständig. Durch Chromatographie lässt sich aus dem Reaktionsgemisch eine braune Substanz isolieren, deren IR-Spektrum aber nicht, wie für  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{NO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  zu fordern, eine NO-Bande

sondern zwei enthielt. Ausserdem ist dem IR-Spektrum zu entnehmen; dass in der braunen Verbindung zwar Triphenylphosphin, aber kein  $\pi$ -gebundener Cyclopentadienyl-Rest mehr vorhanden ist. Wie die beiden NO-Valenzschwingungen bei 1721 und 1673  $\text{cm}^{-1}$  und die Analysenergebnisse zeigen, ist die braune Substanz mit dem aus der Reaktion von  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$  mit  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  erhaltenen  $\text{Fe}(\text{NO})_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$  identisch<sup>16,17</sup>.

Führt man die Umsetzung im Molverhältnis  $\text{C}_5\text{H}_5\text{FeNO} : \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 = 1 : 2$  durch, so entsteht  $\text{Fe}(\text{NO})_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$  in 78% Ausbeute. Bemerkenswert an dieser Reaktion ist, dass der im allgemeinen sehr fest gebundene Cyclopentadienyl-Ring abgespalten wird und dass NO-Gruppen intermolekular übertragen werden. Das beim 1 : 1-Ansatz nach Gleichung (3) zu erwartende Ferrocen konnte nicht nachgewiesen werden. Statt dessen traten polymere Produkte auf, die bei der Chromatographie nicht eluiert werden konnten.



## 2. Umsetzung von Cyclopentadienylnitrosyleisen mit Kohlenmonoxid

Der Donor CO sollte bei der Reaktion mit Cyclopentadienylnitrosyleisen das einkernige Produkt  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})\text{NO}$  ergeben, das bereits vergeblich durch Umsetzung von  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_3]^+ [\text{HCl}_2]^-$  mit  $\text{NaNO}_2$  unter UV-Bestrahlung darzustellen versucht wurde<sup>18</sup>. In siedendem Benzol unter Normaldruck reagiert Cyclopentadienylnitrosyleisen noch nicht mit CO. Die Versuche wurden daher mit CO unter Druck wiederholt.

Unter 30 Atmosphären CO-Druck entsteht bei Raumtemperatur aus der grünen Lösung von Cyclopentadienylnitrosyleisen in Benzol oder Methylenchlorid eine tiefrot gefärbte Lösung. Chromatographiert man diese an  $\text{SiO}_2$ , so ergibt sich folgendes Bild: Am schnellsten wandert eine gelborange Zone geringer Intensität; dann folgt eine tiefrote Zone von  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ ; als dritte Zone wird das nicht umgesetzte Cyclopentadienylnitrosyleisen eluiert.

Wenn bei dieser Reaktion das gesuchte  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})\text{NO}$  entstanden ist, sollte es in der ersten Zone zu finden sein. Beim Eindampfen der aus Zone eins erhaltenen gelbbraunen Lösung bleibt eine braune, schmierige Substanz zurück, die sich nach einiger Zeit in ein grün bis schwarz gefärbtes Produkt umwandelt, das, wie sein IR-Spektrum zeigt, in der Hauptsache aus Cyclopentadienylnitrosyleisen besteht. Daneben verflüchtigt sich beim Einengen mit dem Lösungsmitteldampf eine geringe Menge eines niedrig siedenden Komplexes. Die Verbindung konnte bisher noch nicht charakterisiert werden. Eine erneute Chromatographie der durch Eindampfen von Zone eins erhaltenen Substanz bestätigt, dass sie sich hauptsächlich in Cyclopentadienylnitrosyleisen umwandelt, was bereits aus dem IR-Spektrum hervorging. Einem schwachen gelbbraunen Vorlauf folgen eine geringe Menge des roten  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$  und die intensive grüne Zone von Cyclopentadienylnitrosyleisen mit höherer Retentionszeit.

Während die in dem gelbbraunen Vorlauf enthaltenen Substanzen sich im festen Zustand, wie beschrieben, sofort zersetzen, scheinen sie in Lösung ziemlich stabil zu sein. Deshalb erschien es am geeignetsten, zur Untersuchung der in Zone eins enthaltenen Verbindungen Lösungsspektren aufzunehmen. Verwendet man Methylenchlorid bei der Druckreaktion, so findet man im IR-Spektrum der aus Zone

eins erhaltenen Lösung im Bereich endständiger CO-Gruppen drei Banden bei 2101, 2047 und 2004  $\text{cm}^{-1}$ , von denen die bei 2101 am intensivsten ist. Im Bereich endständiger NO- bzw. brückenständiger CO-Gruppen treten zwei Banden ungefähr gleicher Intensität bei 1835 und 1764  $\text{cm}^{-1}$  auf. Führt man die Druckreaktion in Benzol durch, so erhält man ebenfalls drei Banden im Bereich endständiger CO-Gruppen bei 2088, 2033 und 1996  $\text{cm}^{-1}$ . Im Gegensatz zu den Versuchen in Methylenchlorid ist hier die Bande bei 1996  $\text{cm}^{-1}$  am intensivsten. Im Bereich endständiger NO-Gruppen bzw. brückenständiger CO-Gruppen sind eine sehr starke Bande bei 1757  $\text{cm}^{-1}$  und eine sehr schwache bei 1802  $\text{cm}^{-1}$  vorhanden.

Die Ergebnisse der Versuche bei 250 Atmosphären CO-Druck und 140° unterscheiden sich von denen bei 35 Atmosphären und Raumtemperatur nur dadurch, dass nach der Reaktion kein unumgesetztes  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{FeNO})_2$  mehr vorhanden ist, während die Ausbeute an  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$  auf 60% ansteigt.

Im Gegensatz zu der Reaktion von Cyclopentadienylnitrosyleisen mit dem Donor Triphenylphosphin, bei der der Cyclopentadienyl-Rest eliminiert wird, tritt bei der Umsetzung mit dem Donor CO Abspaltung der NO-Gruppen ein, wie die hohe Ausbeute an  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$  beweist, das in Umkehrung der Bildungsreaktion von Cyclopentadienylnitrosyleisen entsteht:



Ausserdem bilden sich instabile Zwischenprodukte, die nur in Lösung beständig sind, und die sich, beim Versuch sie zu isolieren, zum grösseren Teil in Cyclopentadienylnitrosyleisen und in Spuren in  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$  umwandeln. Wie diese Folgeprodukte zeigen, müssen sie noch den Cyclopentadienyl-Rest, CO- und NO-Gruppen enthalten. Beim Abziehen des Lösungsmittels geht, wie bereits erwähnt, in geringer Menge eine Substanz verloren, die nicht vom Lösungsmittel abgetrennt werden konnte. Möglicherweise handelt es sich dabei um das bisher erfolglos gesuchte  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})\text{NO}$ , das wegen seines kleinen Molgewichts relativ flüchtig sein sollte.

#### OXYDATIVE UND REDUKTIVE AUFSPALTUNG DER METALL-METALL-BINDUNGEN IN CYCLOPENTADIENYLNITROSYLKOBALT

Die Chemie des  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NiCO})_2$  wurde vor allem hinsichtlich der oxydativen Spaltung der Nickel-Nickel-Bindung mit Jod, sowie der reduktiven Spaltung mit Na-Amalgam untersucht<sup>8</sup>. Ähnliche Reaktionen sollten mit der entsprechenden Kobalt-Nitrosyl-Verbindung  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{CoNO})_2$  durchgeführt werden. Ein Vergleich der Ergebnisse sollte zeigen, ob die Folgeprodukte beider Verbindungen einander ebenso ähnlich sind, wie die nach dem Nitrosylverschiebungssatz analogen Ausgangsmaterialien<sup>2</sup>.

##### 1. Reduktion von Cyclopentadienylnitrosylkobalt mit Na-Amalgam

Die Reduktion von  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NiCO})_2$  mit Na-Amalgam führte zu polymeren anionischen Komplexen<sup>8</sup>. Es war jedoch nicht gelungen, Salze oder Derivate dieser Anionen zu isolieren. Das Verhalten von  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{CoNO})_2$  gegenüber Na-Amalgam schliesst sich dem von  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NiCO})_2$  an.

Bei der Reaktion von  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{CoNO})_2$  mit Na-Amalgam in THF deutet zwar die Farbänderung von schwarzbraun nach rotbraun auf eingetretene Reduktion hin;

gleichzeitig scheidet sich jedoch metallisches Kobalt in grossen Mengen ab. Auch nach der Abtrennung des Na-Amalgams hält die Abscheidung des Metalls an, was auf eine hohe Zersetzlichkeit der gebildeten Reduktionsprodukte schliessen lässt. Nach Zugabe von Methyljodid konnte keine der Eisen-Verbindung  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{NO})\text{CH}_3]_2$  entsprechende Methyl-Verbindung des Kobalts erhalten werden, sondern nur eine geringe Menge von  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{CoNO})_2$ , das IR-spektroskopisch identifiziert wurde.

## 2. Jodocyclopentadienylnitrosylkobalt

Bei der Reaktion von  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NiCO})_2$  mit Jod entsteht zwar das erwartete  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{CO})\text{J}$ ; da es sich jedoch bei Raumtemperatur rasch zersetzt, muss es bei Temperaturen unterhalb  $0^\circ$  dargestellt werden<sup>8</sup>. Deshalb war auch für die analoge Verbindung  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{NO})\text{J}$  keine besonders hohe Stabilität zu erwarten.

Gibt man zu einer Lösung von  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{CoNO})_2$  in Benzol die äquivalente Menge Jod hinzu, so färbt sich die schwarzbraune Lösung tiefgrün. Die durch Eindampfen erhaltenen schwarzen Kristalle sind unbegrenzt an Luft haltbar. Sie schmelzen bei  $99.5\text{--}100^\circ$  und haben die analytische Zusammensetzung  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{NO})\text{J}$ . Die Verbindung kann bei  $100\text{--}110^\circ$  im Hochvakuum sublimiert werden. In Benzol löst sich  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{NO})\text{J}$  monomer. Die Deuterobenzollösung des Komplexes zeigt im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nur ein Signal bei  $5.47 \tau$  für die  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Protonen. Im Massenspektrum, in dem der Molekülpeak wie erwartet bei 159 auftritt, ergibt sich das für  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{NO})\text{J}$  charakteristische Fragmentierungsmuster.

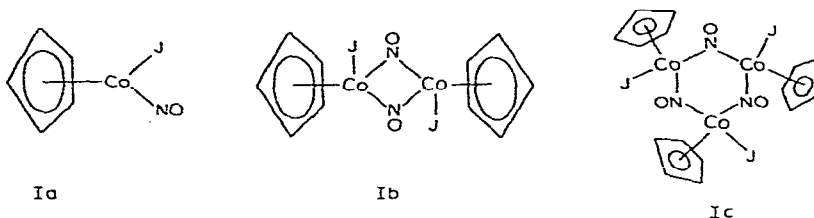
Die IR-Lösungsspektren von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{NO})\text{J}$  enthalten nur jeweils eine NO-Bande im Bereich endständiger NO-Gruppen, die in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $1830 \text{ cm}^{-1}$  und in Benzol bei  $1826 \text{ cm}^{-1}$  liegt. Die Banden des KBr-Spektrums bei 3096, 1429, 1412, 1009, 1000, 845, 830 und  $816 \text{ cm}^{-1}$  sind für  $\pi$ -gebundene Fünfringe charakteristisch. Überraschenderweise traten im KBr-Spektrum von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{NO})\text{J}$ , im Gegensatz zu den Lösungsspektren, im Bereich der NO-Valenzschwingungen zwei Banden auf, von denen die bei  $1818 \text{ cm}^{-1}$  einer endständigen NO-Gruppe, die bei  $1538 \text{ cm}^{-1}$  jedoch einer Brücken-NO-Gruppe zuzuordnen ist. Das Intensitätsverhältnis der beiden Banden schwankte je nach Vorbehandlung der vermessenen Proben (Isolierung aus einer Lösung; Sublimation usw.).

Auf Grund der angeführten Ergebnisse ist auszuschliessen, dass zwei verschiedene Substanzen nebeneinander vorliegen, denn Analyse, Massenspektrum, Molgewicht und auch die Lösungsspektren belegen eindeutig die Bruttoformel  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{NO})\text{J}$ . Das Auftreten von zwei verschiedenen NO-Schwingungen ist nur dadurch zu erklären, dass im festen Zustand teilweise monomeres  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{NO})\text{J}$  neben über NO-Brücken assoziiertem  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{NO})\text{J}]_x$  vorliegt. Zum Beweis dieser Annahme können die Ergebnisse folgender IR-Experimente dienen: Sublimiert man eine Probe von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{NO})\text{J}$  so, dass sich das Sublimat langsam im Temperaturgefälle, heisses Ölbad gegen Raumtemperatur, abkühlen kann, so zeigt die erhaltene Substanz im IR-Spektrum neben der starken NO-Brücken-Schwingung nur eine sehr schwache Bande im Bereich endständiger NO-Gruppen. Schreckt man dagegen den Dampf von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{NO})\text{J}$  an einem mit flüssigem Stickstoff gekühlten Finger ab und vermisst das Sublimat sofort nach dem Aufwärmen auf Raumtemperatur, so sind im KBr-Spektrum die Banden der endständigen und der brückenständigen NO-Gruppen etwa gleich stark. Lässt man die Probe einen Tag bei Raum-



temperatur liegen und nimmt dann ein KBr-Spektrum auf, so hat sich die Intensität der Bande der endständigen NO-Gruppe zu Gunsten der Intensität der NO-Brücken-Schwingung wesentlich verringert.

Diese Messergebnisse zeigen also, dass Jodocyclopentadienylnitrosylkobalt sowohl im Gaszustand als auch in Lösung in monomerer Form vorliegt (Ia), während es im festen Zustand zum Teil über NO-Brücken höher assoziiert ist. Über das Ausmass der Assoziation lassen sich auf Grund der bisherigen Ergebnisse keine Aussagen machen (Ib, Ic usw.)



$C_5H_5Co(NO)J$  ist damit das zweite Beispiel dafür, dass edelgaskonfigurierte NO-Verbindungen unter Ausbildung von NO-Brücken oligomerisieren bzw. polymerisieren. Der erste Komplex dieser Art ist  $C_5H_5Mn(NO)_2$ , das wie  $C_5H_5Co(CO)_2$  monomer sein sollte<sup>18</sup>.  $C_5H_5Mn(NO)_2$  zeigt jedoch im IR-Spektrum neben Banden von endständigen NO-Gruppen auch Absorptionen, die NO-Brücken zuzuordnen sind. Ausserdem ist es im Gegensatz zu  $C_5H_5Co(CO)_2$  kaum löslich und nicht flüchtig. Die NO-Brücken in  $C_5H_5Mn(NO)_2$  werden weder in Lösung noch beim Erhitzen aufgespalten. Die Verbindung zersetzt sich bei höherer Temperatur ohne zu sublimieren oder in monomere Teilchen überzugehen. Im Vergleich dazu sind die NO-Brücken in  $C_5H_5Co(NO)J$  wesentlich schwächer und nur im festen Zustand zu beobachten. Beim Übergang in den Gaszustand sowie in Lösung werden sie aufgetrennt.

Die Polymerisationstendenz von  $C_5H_5Mn(NO)_2$  ist der Tatsache zugeschrieben worden, dass sich dadurch die ungünstige Koordinationszahl fünf, wie sie im Monomeren vorliegt, auf sechs im assoziierten Produkt erhöht. Wie das CO-Molekül, das ein Zweielektronendonator ist, gleichgültig ob es endständig ist oder Brückenfunktion besitzt, so wirkt auch NO, endständig und brückenständig, als Dreielektronendonator. Durch die Assoziation zu zweikernigen bzw. höherkernigen Produkten wird auch in  $C_5H_5Co(NO)J$ , ohne Veränderung der Elektronenzahl, die Koordinationszahl von fünf auf sechs erhöht. Dagegen besitzt in  $C_5H_5Fe(NO)J_2$  das Zentralmetall bereits die Koordinationszahl sechs. Übereinstimmend damit sind bei  $C_5H_5Fe(NO)J_2$  keinerlei Anzeichen für eine Zusammenlagerung der Monomeren unter Ausbildung von NO-Brücken zu beobachten.

Neben der Assoziationstendenz von  $C_5H_5Co(NO)J$  ist noch seine im Vergleich zu  $C_5H_5Ni(CO)J$ <sup>8</sup> hohe Stabilität bemerkenswert. Während  $C_5H_5Ni(CO)J$  sich schon bei Raumtemperatur zersetzt, schmilzt  $C_5H_5Co(NO)J$  scharf bei 100° und sublimiert unzersetzt im Hochvakuum.  $C_5H_5Ni(CO)J$  ist äusserst empfindlich gegen Luft, Licht und Feuchtigkeit.  $C_5H_5Co(NO)J$  dagegen erwies sich als beständig gegenüber Luft, Licht und Wasser.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1.  $C_5H_5Fe(NO)J_2$ 

a. *Darstellung.* 382 mg (1.26 mMol)  $(C_5H_5FeNO)_2$  werden unter  $N_2$  in 80 ml  $CH_2Cl_2$  gelöst. Unter Rühren gibt man bei Raumtemperatur 643 mg (2.53 mMol) Jod in die Lösung. Um eine vollständige Umsetzung zu erreichen, kocht man das Reaktionsgemisch etwa 1 Stunde am Rückfluss. Nach dem Abkühlen wird aus der violetten Lösung das Lösungsmittel abgezogen. Zurück bleibt ein schwarzvioletter, feinkristalliner Rückstand, der im Hochvakuum bei 110–120° unter teilweiser Zersetzung sublimiert. Zur Reinigung des Produkts ist deshalb die Chromatographie an  $N_2$ -ges.  $SiO_2$  (Merck 0.05–0.2 mm) mit  $CH_2Cl_2$  vorzuziehen, wobei eine möglichst kurze Säule verwendet werden soll, da sich die aufgegebene Substanzmenge nicht mehr vollständig eluieren lässt.  $C_5H_5Fe(NO)J_2$  durchläuft die Säule als violette Zone. Nach der Entfernung des Lösungsmittels bleiben 790 mg Substanz zurück (77% d.Th.). Die Verbindung zersetzt sich ohne zu schmelzen bei etwa 140°. (Gef.: C, 14.83; H, 1.25; Fe, 14.12; N, 3.28.  $C_5H_5FeJ_2NO$  ber.: C, 15.23; H, 1.21; Fe, 13.80; N, 3.46)

b. *Massenspektrum.* Mit dem Massenspektrometer Atlas CH4 (Ionenquelle TO4) wurden folgende charakteristische Peaks gefunden. Es sind nur die Massen der Ionen aufgeführt, die das Isotop  $^{56}Fe$  enthalten.

Ion	<i>m/e</i>	Relative Intensität
$C_5H_5Fe(NO)J_2^+$	405	0.9
$C_5H_5FeJ_2^+$	375	0.6
$C_5H_5Fe(NO)J^+$	278	100
$J_2^+$	254	59
$C_5H_5FeJ^+$	248	72
$C_5H_5J^+$	192	42
$(C_5H_5)_2Fe^+$	186	47
$FeJ^-$	183	55
$J^+$	127	19
$C_5H_5Fe^+$	121	160
$C_3H_3Fe^+$	95	13
$C_2HFe^+$	81	7
$C_5H_5^+$	65	69
$Fe^+$	56	52

Besonders intensive metastabile Peaks traten auf bei: ca. 221.2 *m/e* (das entspricht dem Übergang 278→248), ca. 78.7 *m/e* (Übergang 186→121), ca. 59 *m/e* (Übergang 248→183), und ca. 25.9 *m/e* (Übergang 121→56).

2.  $[C_5H_5Fe(NO)CH_3]_2$ 

a. *Darstellung.* 250 mg (0.83 mMol)  $(C_5H_5FeNO)_2$  werden in 120 ml  $N_2$ -ges. THF gelöst. In diese Lösung gibt man 0.5 ml 1%-iges Na-Amalgam und rührt 10 bis höchstens 15 Minuten bei Raumtemperatur. Dann dekantiert man vom überschüssigen Na-Amalgam ab. Die rotbraune THF-Lösung, die das Anion  $(C_5H_5FeNO)_2^-$  enthält, wird auf 0° abgekühlt und mit 1 ml  $CH_3J$  versetzt. Die Lösung

färbt sich dabei grün. Man rührt einige Minuten und zieht dann das Lösungsmittel ab. Der Rückstand wird mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen und unter  $\text{N}_2$  an  $\text{SiO}_2$  chromatographiert. Dabei wird nach einem schwachen gelben Vorlauf  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{NO})\text{CH}_3]_2$  als braune Zone eluiert. Nach der Entfernung des Lösungsmittels erhält man glänzende, braune, schuppige Kristalle in einer Ausbeute von 87 mg (37% d.Th.). Die Verbindung zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen. Sie lässt sich jedoch im Hochvakuum bei  $65^\circ$  sublimieren. (Gef.: C, 43.45; H, 4.90; Fe, 33.11; N, 8.18; Mol.-gew. kryoskopisch in Benzol, 329.  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{Fe}_2\text{N}_2\text{O}_2$  ber.: C, 43.42; H, 4.86; Fe, 33.65; N, 8.44; Mol.-gew., 331.8).

*b. Massenspektrum*

Ion	<i>m/e</i>	Relative Intensität
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{NO})\text{CH}_3^+$	166	12
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{NO})\text{CH}^+$	164	41.5
$\text{C}_5\text{H}_5\text{FeNO}^+$	151	23
$\text{C}_5\text{H}_5\text{FeCH}^+$	134	32
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}^+$	121	100
$\text{C}_3\text{H}_3\text{Fe}^+$	95	11
$\text{C}_2\text{HFe}^+$	81	6
$\text{Fe}^+$	56	41

Dazu traten noch einige besonders intensive metastabile Peaks auf bei: *ca.* 109.3 *m/e* (das entspricht dem Übergang 134→121), oder *ca.* 109.5 *m/e* (Übergang 164→134), und *ca.* 97 *m/e* (Übergang 151→121).

3. Umsetzung von  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{FeNO})_2$  mit  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$

109 mg (0.36 mMol)  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{FeNO})_2$  werden mit 380 mg (1.45 mMol)  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  unter  $\text{N}_2$  in etwa 80 ml Xylol 60 Stunden am Rückfluss gekocht. Anschliessend wird das Xylol abgezogen und der Rückstand mit möglichst wenig Benzol aufgenommen. Zur Trennung der in der Lösung enthaltenen Bestandteile dient eine Säulenchromatographie an  $\text{N}_2$ -ges.  $\text{SiO}_2$ . Man kann dabei zwei verschieden gefärbte Zonen eluieren, eine rascher laufende, intensiv braune sowie eine grüne sehr geringer Intensität, die noch etwas nicht umgesetztes  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{FeNO})_2$  enthält. Nach der Entfernung des Lösungsmittels erhält man aus dem Eluat von Zone eins braune Kristalle von  $\text{Fe}(\text{NO})_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$  in einer Ausbeute von 180 mg (78% d.Th.). (Gef.: C, 67.92; H, 4.77; Fe, 8.46; N, 4.38.  $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{FeN}_2\text{O}_2\text{P}_2$  ber.: C, 67.51; H, 4.72; Fe, 8.72; N, 4.37.

4. Umsetzung von  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{FeNO})_2$  mit CO

Die Versuche wurden in den  $\text{N}_2$ -ges. Lösungsmitteln Benzol und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  durchgeführt und ergaben nahezu die gleichen Ergebnisse. Lediglich in den IR-Spektren der bei den Chromatographien erhaltenen ersten Zonen traten die bereits erwähnten Unterschiede in den Intensitäten der CO- und NO-Banden auf.

In einen Autoklaveneinsatz werden unter  $\text{N}_2$  350 mg (1.16 mMol)  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{FeNO})_2$  und 10 ml Benzol (bzw.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) eingetragen. Das Reaktionsgefäss wird in einen mit  $\text{N}_2$  gefüllten Autoklaven gebracht. Nach dem Aufpressen von 35 Atmos-

phären CO-Druck wird der Autoklav 24 Stunden bei Raumtemperatur gedreht. Die erhaltene rote Lösung wird an  $\text{SiO}_2$  mit Benzol (bzw.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) chromatographiert. Die in der gelbbraunen Zone eins enthaltenen Verbindungen sind nur in Lösung zu untersuchen, da sie sich beim Abziehen des Lösungsmittels zum Teil verflüchtigen, zum Teil in  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{FeNO})_2$  und  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$  umwandeln. Die zweite Zone liefert ein tiefrotes Eluat. Nach der Entfernung des Lösungsmittels verbleiben 165 mg  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$  (Ausbeute 43%, bezogen auf das umgesetzte  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{FeNO})_2$ ). Als dritte Zone erscheint auf der Säule das nicht umgesetzte  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{FeNO})_2$  (21 mg).

### 5. Umsetzung von $(\text{C}_5\text{H}_5\text{CoNO})_2$ mit Na-Amalgam

75 mg (0.25 mMol)  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{CoNO})_2$  werden in 50 ml THF unter  $\text{N}_2$  mit 0.2 ml 1%-igem Na-Amalgam versetzt. Nach kurzer Zeit färbt sich die braune Lösung rötlich. Gleichzeitig beginnt die Abscheidung von metallischem Kobalt. Nach 5–10 Minuten dekantiert man die Lösung vom Na-Amalgam ab und filtriert. Das Filtrat kühlt man auf  $0^\circ$  ab und gibt 0.2 ml  $\text{CH}_3\text{J}$  hinzu. Nach einigen Minuten wird das Lösungsmittel abgezogen. Der benzollösliche Teil des Rückstandes erweist sich IR-spektroskopisch als  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{CoNO})_2$ . Obwohl die Farbänderung bei der Umsetzung auf eingetretene Reduktion hinweist, lässt sich mit  $\text{CH}_3\text{J}$  keine dem  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{NO})\text{CH}_3]_2$  entsprechende Kobalt-Verbindung isolieren.

### 6. $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{NO})\text{J}$

a. *Darstellung.* Die Lösung von 140 mg (0.46 mMol)  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{CoNO})_2$  in 60 ml Benzol wird mit 116 mg (0.46 mMol) Jod versetzt. Anschliessend rührt man 15 Minuten bei Raumtemperatur. Dabei färbt sich die braune Lösung intensiv grün. Dann engt man die Lösung auf wenige ml ein und chromatographiert sie unter  $\text{N}_2$  an  $\text{SiO}_2$ . Es entwickelt sich nur eine grüne Zone. Zieht man aus der erhaltenen grünen Lösung das Lösungsmittel ab, so bleiben 230 mg  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{NO})\text{J}$  in Form schwarzer, glänzender Kristalle zurück (Ausbeute 90% d.Th.). Schmp.  $99.5\text{--}100^\circ$ . Zur Reinigung kann die Verbindung bei  $105^\circ$  im Hochvakuum sublimiert werden. Die Substanz ist in Benzol und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gut löslich; die Lösungen sind schwach luftempfindlich. Im festen Zustand ist die Verbindung längere Zeit luftbeständig. (Gef.: C, 21.92; H, 2.08; Co, 20.72; N, 4.65; Mol.-gew. kryoskopisch in Benzol, 288.  $\text{C}_5\text{H}_5\text{CoJNO}$  ber.: C, 21.38; H, 1.79; Co, 20.98; N, 4.99; Mol.-Gew. 280.8).

#### b. Massenspektrum

Ion	<i>m/e</i>	Relative Intensität
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{NO})\text{J}^+$	281	100
$\text{C}_5\text{H}_5\text{CoJ}^+$	251	88
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}^+$	189	3.8
$\text{CoJ}^+$	186	32
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}^+$	124	151
$\text{C}_3\text{H}_3\text{Co}^+$	98	19
$\text{C}_2\text{HCo}^+$	84	3.4
$\text{C}_5\text{H}_5^-$	65	6
$\text{Co}^+$	59	34

Besonders intensive metastabile Peaks traten auf bei: ca. 224.2 *m/e* (das entspricht

dem Übergang 281→251), *ca.* 77.5 *m/e* (Übergang 124→98), *ca.* 61.3 *m/e* (Übergang 251→124), und *ca.* 28.1 *m/e* (Übergang 124→59).

## DANK

Herrn Prof. Dr. E. O. FISCHER sind wir für die grosszügige Unterstützung dieser Arbeit sehr zu Dank verpflichtet. Unser Dank gilt ferner: Herrn Dr. J. MÜLLER für die Aufnahme der Massenspektren, Herrn D. NÖTKE für die Aufnahme der ESR-Spektren sowie der Stiftung Stipendien-Fonds des Verbandes der Chemischen Industrie für die Gewährung eines Stipendiums.

## LITERATUR

- 1 H BRUNNER, *Z. Naturforsch.*, im Druck.
- 2 H. BRUNNER, *J. Organometal. Chem.*, 12 (1968) 517.
- 3 H. BRUNNER, *J. Organometal. Chem.*, 14 (1968) 173.
- 4 R. B. KING, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 2227.
- 5 O. S. MILLS UND E. F. PAULUS, *J. Organometal. Chem.*, 10 (1957) 331.
- 6 E. F. PAULUS, E. O. FISCHER, H. P. FRITZ UND H. SCHUSTER-WOLDAN, *J. Organometal. Chem.*, 10 (1967) P3.
- 7 F. SEEL, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 249 (1942) 308.
- 8 E. O. FISCHER UND C. PALM, *Chem. Ber.*, 91 (1958) 1725.
- 9 R. F. HECK, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 855.
- 10 R. B. KING, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 82.
- 11 F. A. COTTON UND B. F. G. JOHNSON, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 2113.
- 12 H. J. KELLER UND H. WAWERSIK, *Z. Naturforsch., B.* 20 (1965) 938.
- 13 E. O. FISCHER UND H. WAWERSIK, *J. Organometal. Chem.*, 5 (1966) 559.
- 14 A. F. CLIFFORD UND A. K. MUKHERJEE, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 151.
- 15 R. J. ANGELICI UND E. E. SIEFERT, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 1457.
- 16 L. MALATESTA UND A. ARANEO, *J. Chem. Soc.*, (1957) 3803.
- 17 D. W. MCBRIDE, S. L. STAFFORD UND F. G. A. STONE, *Inorg. Chem.*, 1 (1962) 386.
- 18 R. B. KING, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 30.

*J. Organometal. Chem.*, 15 (1968) 409-421