

Reaktionen von Nitrosylkomplexes

VII *. Bildung von μ -Amido-Liganden durch Carbanion-Addition an oder katalytische Hydrierung von μ -Nitrosyl-Liganden

Jörn Müller*, Gelson Manzoni de Oliveira und Joachim Pickardt

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin,
 Strasse des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 7. Januar 1987)

Abstract

Reactions of $[\text{CpCo}(\mu_2\text{-NO})]_2$ (I) ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) with lithiumorganyls LiR ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{t-C}_4\text{H}_9$) at room temperature yield very complex product mixtures, whereas at low temperature nucleophilic attack of the carbanions at the nitrogen atom of only one μ -NO ligand predominates. After hydrolysis $\text{Cp}_2\text{Co}_2(\mu_2\text{-NO})(\mu_2\text{-NHR})$ is obtained. In the case of $\text{R} = \text{t-C}_4\text{H}_9$ two isomers are formed, one of which was characterized by X-ray diffraction analysis. Catalytic hydrogenation (Raney nickel, 1 atm of H_2) of I, leads to $\text{Cp}_2\text{Co}_2(\mu_2\text{-NO})(\mu_2\text{-NH}_2)$, which, after further interaction with hydrogen decomposes liberating ammonia. The IR, ^1H NMR, and mass spectra of the new complexes are discussed.

Zusammenfassung

Reaktionen von $[\text{CpCo}(\mu_2\text{-NO})]_2$ (I) ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) mit Lithiumorganylen LiR ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{t-C}_4\text{H}_9$) führen bei Raumtemperatur zu sehr komplexen Produktgemischen, während bei tiefer Temperatur bevorzugt nucleophiler Angriff des Carbanions am Stickstoffatom eines μ -NO-Liganden erfolgt. Nach Hydrolyse erhält man $\text{Cp}_2\text{Co}_2(\mu_2\text{-NO})(\mu_2\text{-NHR})$. Im Falle $\text{R} = \text{t-C}_4\text{H}_9$ entstehen zwei Isomere, von denen eines durch Röntgenbeugungsanalyse charakterisiert wurde. Die drucklose katalytische Hydrierung (Raney-Nickel) von I liefert $\text{Cp}_2\text{Co}_2(\mu_2\text{-NO})(\mu_2\text{-NH}_2)$, das bei weiterer Einwirkung von Wasserstoff unter Zersetzung Ammoniak bildet. Die IR-, ^1H -NMR- und Massenspektren der neuen Verbindungen werden diskutiert.

* VI. Mitteilung: siehe Ref. 5.

Einleitung

Im Vergleich zum Kohlenstoff von Metallcarbonylen ist der elektrophile Charakter des Nitrosylstickstoffs in NO-Komplexen nur schwach ausgeprägt. Zwar existieren Beispiele für nucleophile Additionen von Basen wie OH^- , SH^- , N_3^- , Aminen, N_2H_4 und NH_2OH am Nitrosylstickstoff [1,2], demgegenüber ist allerdings die Zahl bekannt gewordener Reaktionen, die zur Bildung von N-C-Bindungen führen, noch relativ gering [3].

In vorangegangenen Arbeiten berichteten wir über Umsetzungen von Lithiumorganyle mit Cyclopentadienylnitrosylmetall-Komplexen, die unter N-C-Verknüpfung ablaufen. So liefert die Reaktion von CpNiNO ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) mit LiR ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $t\text{-C}_4\text{H}_9$) unter anderem die μ_3 -Organonitren-Verbindungen $\text{Cp}_3\text{Ni}_3\text{NR}$ [4]. Bei $\text{Cp}_2\text{Cr}_2(\text{NO})_4$ beobachteten wir Carbanion-Angriff an einem oder beiden μ_2 -NO-Liganden, wobei je nach Art des eingesetzten Lithiumorganyls unterschiedliche Produkte resultieren [5]. Im Gegensatz dazu führt die Einwirkung von LiC_6H_5 auf $\text{Cp}_3\text{Mn}_2(\text{NO})_3$ lediglich zum Ersatz des σ -gebundenen Cp-Liganden gegen Phenyl [6], d.h. in diesem Falle verhalten sich die Brücken-NO-Liganden inert.

Die vorliegende Arbeit befasst sich zunächst mit entsprechenden Untersuchungen zur Carbanion-Addition an Bis(cyclopentadienyl- μ -nitrosyl-cobalt), $[\text{CpCo}(\mu_2\text{-NO})]_2$ (I) [7]. Die Umsetzung von I mit Hydrid-Anionen ($\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$) hatten wir bereits früher beschrieben; dabei erfolgt reduktiver Verlust der NO-Liganden und Bildung des Clusters $\text{Cp}_4\text{Co}_4(\mu_3\text{-H})_4$ [8,9]. In der Folge interessierte nun auch die Frage, inwieweit eine schonendere Reduktion der Brücken-NO-Gruppen mit molekularem Wasserstoff unter Bildung von isoelektronischen $\mu\text{-NH}_2$ -Liganden möglich sei. Erste Beobachtungen hierzu wurden an einem Rutheniumnitrosyl-Komplex gemacht. So finden sich unter den Produkten der Hydrierung von $\text{HRu}_3(\text{CO})_{10}\text{NO}$ die Verbindungen $\text{HRu}_3(\text{CO})_{10}\text{NH}_2$ und $\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_9\text{NH}$ [10,11].

Reaktionen von Lithiumorganyle mit $[\text{CpCoNO}]_2$

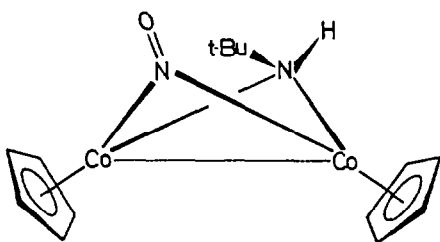
Setzt man I mit *t*-Butyllithium in Benzol oder Toluol bei Raumtemperatur um, so erhält man nach Abbruch der Reaktion mit CO_2 , Filtration und Abziehen des Solvens ein äusserst komplexes Produktgemisch. Massenspektrometrisch lassen sich u.a. die Grundverbindungen Cp_2Co (m/z 189), unumgesetztes I (m/z 308), $\text{Cp}_3\text{Co}_3(\text{NO})_2$ (m/z 432) [12], $\text{Cp}_3\text{Co}_3(\text{NO})\text{NC}_4\text{H}_9$ (m/z 473) und $\text{Cp}_3\text{Co}_3(\text{NC}_4\text{H}_9)_2$ (m/z 514) nachweisen. Zusätzlich treten jedoch zahlreiche Derivate derselben auf, die *t*-butyl-substituierte Cp-Ringe enthalten (maximal zwei $t\text{-C}_4\text{H}_9$ -Substituenten pro Cp-Ligand). Demnach erfolgt bei I neben Carbanion-Angriff am Nitrosylstickstoff unter den genannten Bedingungen bevorzugt Angriff an den Fünfringen. Letzterer ist auch bei der einleitend erwähnten Einwirkung von LiR auf CpNiNO nachweisbar, allerdings nur in untergeordnetem Ausmasse [4].

Chromatographische Trennversuche am Produktgemisch unter Verwendung verschiedener Adsorbentien blieben ebenso erfolglos wie der Einsatz der Hochdruckflüssig-Chromatographie. Überdies zersetzten sich die Spezies $\text{Cp}_3\text{Co}_3(\text{NO})\text{-(NC}_4\text{H}_9)$ und $\text{Cp}_3\text{Co}_3(\text{NC}_4\text{H}_9)_2$ bzw. ihre Derivate an Al_2O_3 und Silicagel. Es handelt sich bei diesen offenbar um μ_3 -Organonitren-Komplexe, für die Paramagnetismus zu erwarten ist. Letzterer konnte auch nach Aufarbeitung eines Pentanauszuges des Rohproduktes an Sephadex LH20 in Fraktionen nachgewiesen

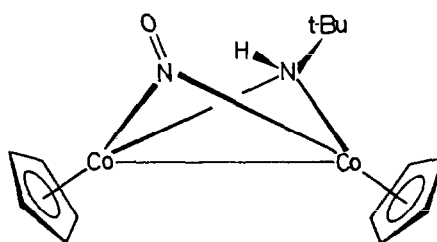
werden, die bevorzugt die betreffenden Verbindungsreihen enthielten und frei von Cobaltocen waren. Als erster reinisolierter Vertreter dieser Komplexe wurde kürzlich auf anderem Wege synthetisiertes $\text{Cp}_3\text{Co}_3(\mu_3\text{-NO})(\mu_3\text{-NH})$ beschrieben [13].

Der Weg von I zu den dreikernigen Nitrenkomplexen führt wahrscheinlich nicht über $\text{Cp}_3\text{Co}_3(\text{NO})_2$. Setzt man nämlich dieses bei Raumtemperatur mit $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ um (wegen der geringen Löslichkeit musste anstelle von Toluol THF verwendet werden), so erfolgt lediglich Substitution von Cp-H-Atomen gegen $t\text{-C}_4\text{H}_9$ -Gruppen; Nitrenverbindungen sind im Produktgemisch nicht nachweisbar.

Der unerwünschte Angriff des Nucleophils am Fünfring tritt deutlich zurück, wenn man die Reaktion von I mit $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ in Toluol bei -50°C durchführt. Im Produktgemisch sind allerdings auch die genannten Nitrenkomplexe nicht mehr nachweisbar, stattdessen erscheint als neue Spezies die Verbindung $\text{Cp}_2\text{Co}_2(\text{NO})\text{-NH-}t\text{-C}_4\text{H}_9$ (II), die sich chromatographisch abtrennen und rein isolieren lässt. Aufgrund der spektroskopischen Daten enthält II einen μ_2 -*t*-Butylamido-Liganden und liegt als Gemisch zweier geometrischer Isomere IIa und IIb im Verhältnis 3.3 (IIa) zu 1 (IIb) vor.



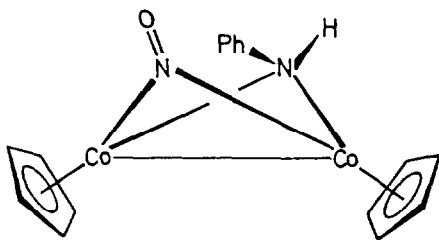
(IIa)



(IIb)

Während IIa bevorzugt aus Lösung auskristallisiert und strukturell durch Röntgenbeugungsanalyse gesichert werden konnte, gelang die chromatographische Trennung der Isomeren in Lösung nicht.

Die bei der Umsetzung von I mit Phenyllithium erzielten Ergebnisse sind weitgehend analog. Während bei Raumtemperatur u.a. die chromatographisch nicht unzersetzt abtrennbaren Nitrenkomplexe $\text{Cp}_3\text{Co}_3(\text{NO})(\text{NC}_6\text{H}_5)$ und $\text{Cp}_3\text{Co}_3(\text{NC}_6\text{H}_5)_2$ entstehen und zugleich in starkem Masse Phenylsubstitution von Cp-H-Atomen eintritt, erhält man stattdessen bei tiefer Temperatur (-20°C) die μ -Phenylamido-Verbindung III. In diesem Falle lässt sich nur ein Isomer nachweisen, in dem wahrscheinlich *syn*-Stellung des μ -NO-Liganden und der Phenylgruppe vorliegt.

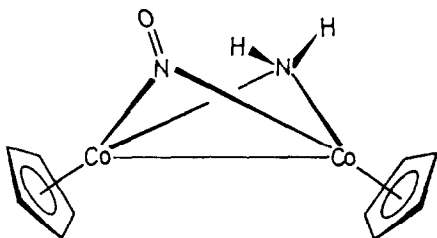


(III)

Die Komplexe II und III beweisen erneut die Möglichkeit des nucleophilen Angriffs von Carbanionen am Nitrosylstickstoff, wenn auch anhand der gegenwärtig vorliegenden Befunde keinen genaueren Angaben über den mechanistischen Ablauf der Reaktion gemacht werden können. Dies gilt insbesondere für die Frage, auf welche Weise der Sauerstoff des NO-Liganden entfernt wird. Es konnten jedoch Hinweise auf die mögliche Herkunft des H-Atoms der μ -Organoamido-Gruppe gewonnen werden. Bricht man die Reaktion von I mit $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ durch Zugabe von Al_2O_3 mit 10% D_2O ab und untersucht das Rohprodukt nach Abziehen des Solvens massenspektrometrisch, so resultiert ein Verhältnis $\mu\text{-NH-}t\text{-C}_4\text{H}_9^-$ zu $\mu\text{-ND-}t\text{-C}_4\text{H}_9\text{-}$ Verbindung von 1/3. Die Bildung des deuterierten Komplexes durch nachträglichen H-D-Austausch kann dabei weitgehend ausgeschlossen werden, denn ein solcher erwies sich als sehr langsam. Bei Reaktionsabbruch durch Einleiten von scharf getrocknetem CO_2 erhält man den $\mu\text{-NH-}t\text{-C}_4\text{H}_9\text{-}$ Komplex ebenfalls, allerdings in deutlich geringerer Ausbeute. Diese Versuche legen nahe, dass eine anionische Zwischenstufe etwa der Form $[\text{Cp}_2\text{Co}_2(\text{NO})\text{NR}]^- \text{Li}^+$ auftritt, aus der der Amidokomplex teils durch Protonenübertragung aus dem Solvens, teils durch Hydrolyse entsteht.

Katalytische Hydrierung von $[\text{CpCoNO}]_2$

Schüttelt man I in benzolischer Lösung unter H_2 -Atmosphäre bei Normaldruck in Gegenwart von Raney-Nickel, so entsteht der unsubstituierte μ -Amidokomplex IV. Für den Erfolg der Umsetzung ist die richtige Wahl der Reaktionszeit ausschlaggebend. Bei zu kurzer Einwirkung erhebt sich das Problem der Abtrennung von unumgesetzter Ausgangsverbindung. Längere Reaktionszeit führt dagegen zur Entfärbung der Lösung unter Bildung von Ammoniak. Der bei weiterem Angriff von Wasserstoff auf IV gebildete Bis(μ -amido)-Komplex ist offenbar zu wenig stabil und erleidet Hydrierung unter Zersetzung. Da der zu IV führende erste Hydrierungsschritt schneller verläuft als die Folgereaktionen, gelingt die Isolierung von IV in Ausbeuten um 40%.



(IV)

Ungünstigere Verhältnisse ergaben sich bei Versuchen zur katalytischen Hydrierung von $\text{Cp}_3\text{Co}_3(\text{NO})_2$. Massenspektrometrisch konnte in geringer Menge ein Produkt bei m/z 417 nachgewiesen werden, bei dem es sich um $\text{Cp}_3\text{Co}_3(\mu_3\text{-NO})(\mu_3\text{-NH})$ handeln sollte. Auch hier führt die Reaktion schliesslich zur Entfärbung der Lösung; bis zu diesem Zeitpunkt bleibt das Mengenverhältnis von Ausgangskomplex (m/z 432) zum Primärprodukt (m/z 417) annähernd konstant, d.h. die Hydrierungsgeschwindigkeiten von $\text{Cp}_3\text{Co}_3(\text{NO})_2$ und von $\text{Cp}_3\text{Co}_3(\text{NO})(\text{NH})$ sind von

vergleichbarer Grösse. Die Isolierung des Nitrenkomplexes scheiterte nicht nur an seiner geringen stationären Konzentration sondern auch an der bereits bei den $\text{Cp}_3\text{Co}_3(\text{NO})(\text{NR})$ -Verbindungen beobachteten Zersetzlichkeit bei Versuchen zur chromatographischen Abtrennung.

Interessant sind Ergebnisse orientierender Versuche, bei denen Ethylen anstelle von H_2 als Wasserstofflieferant verwendet wurde. Beim Schütteln einer Lösung von I in Benzol unter C_2H_4 -Atmosphäre in Gegenwart von Raney-Nickel erfolgt ebenfalls Bildung von IV.

Gegenwärtig untersuchen wir die Möglichkeit, I als Katalysator zur direkten homogenen Hydrierung von NO zu NH_3 einzusetzen.

Eigenschaften, Struktur und spektroskopische Daten der Komplexe II–IV

Die Verbindungen bilden schwarze, glänzende Kristalle, die sich in Hexan schlecht, in Benzol, Ether oder THF gut mit dunkelgrüner Farbe lösen. Während die Kristalle gegenüber Sauerstoff weitgehend inert sind, erleiden die Lösungen bei Luftzutritt allmählich Zersetzung.

In den IR-Spektren (KBr) erscheinen u.a. neben den Absorptionen der Cp-Ringe die für μ -NO-Liganden charakteristischen intensiven Banden bei 1493, 1468 (II), 1512, 1478 (III) und 1482, 1461 cm^{-1} (IV). Sie sind im Vergleich zu denen von I (1582, 1522 cm^{-1}) langwellig verschoben, was auf den gegenüber NO stärkeren Donorcharakter der μ -Amidoliganden zurückzuführen ist. Die Amidowasserstoffe geben sich durch mittelstarke, scharfe $\nu(\text{NH})$ -Schwingungen bei 3250 (II), 3275 (III) sowie 3362 (asymmetrisch) und 3285 cm^{-1} (symmetrisch) (IV) zu erkennen; im deuterierten Produkt II tritt die $\nu(\text{ND})$ -Bande bei 2410 cm^{-1} auf.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Daten (Tabelle 1) liefern bereits den Beweis dafür, dass die Komplexe II–IV nicht die für I röntgenographisch gefundene planare Struktur aufweisen [14]; sie sind vielmehr längs der Co–Co-Bindungsachse gefaltet. Dies folgt zum einen aus dem im Falle von II NMR-spektrometrisch beobachteten Auftreten zweier Isomere, zum anderen aus der Tatsache, dass im Spektrum von IV zwei NH-Resonanzen erscheinen. Klar erkennbar und zugleich für die strukturelle Unterscheidung der Isomere IIa und IIb massgeblich ist der Anisotropieeffekt, den der μ -NO-Ligand auf die Substituenten an der μ -Amidogruppe ausübt; er bedingt eine deutliche Abschirmung des zum NO-Liganden jeweils *syn*-ständigen Substituenten. So ist etwa im Spektrum von IV das Signal bei 2.35 ppm dem *anti*-, das

TABELLE 1
 $^1\text{H-NMR-SPEKTREN DER KOMPLEXE II-IV}^a$ (δ in ppm)

Komplex	
IIa	4.55 (s, 10, Cp); 1.40 (s(br), 1, NH); 0.85 (s, 9, t- C_4H_9)
IIb	4.67 (s, 10, Cp); 1.35 (s, 9, t- C_4H_9); 0.97 (s(br), 1, NH)
III	7.29 ("d", 2, o- C_6H_5); 7.10 ("t", 2, m- C_6H_5); 7.01 ("t", 1, p- C_6H_5); 4.51 (s, 10, Cp); 2.03 (s(br), 1, NH)
IV	4.70 (s, 10, Cp); 2.35 (s(br), 1, NH); -0.05 (s(br), 1, NH)

^a Bruker WH 270; C_6D_6 .

TABELLE 2
ATOMPARAMETER VON IIa^a

Atom	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Co(1)	0.36521(7)	0.15808(3)	0.59881(2)	0.0352(2)	0.0253(2)	0.0251(2)	0.0043(1)	0.0016(2)	0.0024(2)
Co(2)	0.33042(7)	0.25477(3)	0.48545(2)	0.0355(2)	0.0291(2)	0.0238(2)	0.0051(1)	0.0024(2)	0.0034(2)
N(1)	0.2330(4)	0.2786(2)	0.5858(1)	0.035(1)	0.028(1)	0.025(1)	-0.000(1)	0.000(1)	0.003(1)
N(2)	0.5629(4)	0.2065(2)	0.5425(2)	0.032(1)	0.041(2)	0.035(1)	0.005(1)	0.006(1)	0.006(1)
O(1)	0.7549(4)	0.1921(2)	0.5349(2)	0.034(1)	0.073(2)	0.069(2)	0.014(2)	0.011(1)	0.012(1)
C(1)	0.2956(6)	0.3610(2)	0.6382(2)	0.056(2)	0.027(2)	0.037(2)	-0.005(1)	0.001(2)	0.004(1)
C(2)	0.2031(9)	0.3455(3)	0.7170(3)	0.082(3)	0.054(3)	0.040(2)	-0.012(2)	0.012(2)	0.007(2)
C(3)	0.1882(11)	0.4489(3)	0.5985(3)	0.109(4)	0.033(2)	0.058(3)	-0.000(2)	-0.003(3)	0.024(3)
C(4)	0.5386(8)	0.3726(4)	0.6527(3)	0.058(3)	0.059(3)	0.070(3)	-0.023(3)	-0.002(2)	-0.014(2)
C(10)	0.3533(9)	0.0121(3)	0.5952(3)	0.095(3)	0.025(2)	0.052(2)	0.004(2)	0.020(2)	-0.000(2)
C(11)	0.1492(7)	0.0440(3)	0.6100(3)	0.057(2)	0.042(2)	0.060(3)	0.006(2)	-0.000(2)	-0.015(2)
C(12)	0.5046(8)	0.0448(3)	0.6582(4)	0.050(2)	0.047(2)	0.103(4)	0.043(3)	-0.005(3)	0.006(2)
C(13)	0.1715(9)	0.0942(3)	0.6778(3)	0.078(3)	0.042(2)	0.066(3)	0.015(2)	0.033(3)	-0.001(2)
C(14)	0.3889(11)	0.0965(3)	0.7093(2)	0.124(5)	0.048(2)	0.029(2)	0.012(2)	-0.008(2)	-0.023(3)
C(20)	0.4071(9)	0.2994(5)	0.3765(3)	0.064(3)	0.113(5)	0.037(2)	0.030(3)	0.013(2)	-0.000(3)
C(21)	0.3063(16)	0.2086(4)	0.3700(3)	0.188(8)	0.063(3)	0.024(2)	-0.005(2)	-0.008(3)	0.065(4)
C(22)	0.2552(9)	0.3585(3)	0.4011(2)	0.099(4)	0.044(2)	0.037(2)	0.016(2)	-0.009(2)	0.009(2)
C(23)	0.0950(11)	0.2196(4)	0.3910(3)	0.106(4)	0.080(4)	0.036(2)	0.010(2)	-0.016(3)	-0.040(3)
C(24)	0.0712(8)	0.3096(4)	0.4103(3)	0.061(3)	0.093(4)	0.039(2)	0.019(2)	-0.008(2)	0.015(3)

^a Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzten Ziffern. U_{ij} in 10^4 pm², der anisotrope Temperaturfaktor ist gegeben durch $T = \exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b + 2U_{13}hla^*c + 2U_{23}kib^*c^*)]$.

TABELLE 3

WICHTIGE BINDUNGSLÄNGEN (pm) UND BINDUNGSWINKEL (°) VON IIa^a

Co(1)–Co(2)	236.3(1)	N(1)–Co(2)–Co(1)	51.7(1)
Co(1)–N(1)	190.7(3)	N(1)–Co(1)–Co(2)	51.6(1)
Co(1)–N(2)	177.3(3)	N(2)–Co(2)–Co(1)	48.2(1)
Co(1)–C(10)	209.0(4)	N(2)–Co(1)–Co(2)	48.3(1)
Co(1)–C(11)	212.7(4)	N(2)–Co(1)–N(1)	83.9(1)
Co(1)–C(12)	204.5(5)	N(2)–Co(2)–N(1)	84.0(1)
Co(1)–C(13)	210.4(5)	Co(2)–N(1)–Co(1)	76.7(1)
Co(1)–C(14)	206.7(4)	Co(2)–N(2)–Co(1)	83.5(1)
Co(2)–N(1)	190.3(3)	O(1)–N(2)–Co(1)	136.3(3)
Co(2)–N(2)	177.5(3)	O(1)–N(2)–Co(2)	137.5(3)
Co(2)–C(20)	206.6(5)	C(1)–N(1)–Co(1)	124.2(2)
Co(2)–C(21)	206.2(5)	C(1)–N(1)–Co(2)	126.0(2)
Co(2)–C(22)	208.0(4)	C(3)–C(1)–N(1)	108.2(3)
Co(2)–C(23)	209.9(5)	C(4)–C(1)–N(1)	111.6(3)
Co(2)–C(24)	208.2(5)	C(3)–C(1)–C(2)	108.6(4)
N(1)–C(1)	150.2(4)	C(4)–C(1)–C(2)	109.5(4)
N(2)–O(1)	122.1(4)	C(4)–C(1)–C(3)	110.7(4)

^a Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzte Ziffer.

bei -0.05 ppm dem *syn*-Proton der NH_2 -Gruppe zuzuordnen. Der hohe δ -Wert des NH-Signals von III (2.03 ppm) beweist die *anti*-Stellung des Protons zum NO-Liganden.

Die NMR-spektroskopischen Befunde werden durch das Ergebnis der Röntgenbeugungsanalyse von IIa voll bestätigt*. Der Komplex kristallisiert monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ (Nichtstandardaufstellung $P2_1/c$), mit 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Gitterkonstanten betragen a 615.4(3), b 1429.6(6), c 1701.9(6) pm, α 90, β 96.51(3), γ 90°. Unter Verwendung eines Vierkreisdiffraktometers Syntex P2₁ wurden mit Mo- K_α -Strahlung (Graphitmonochromator) 3386 unabhängige Reflexe mit $2\theta_{\text{max}}$ 55° vermessen, von denen 2977 mit $I > 2\sigma(I)$ für die Strukturbestimmung verwendet wurden. Anisotrope Verfeinerung, $R = 3.8\%$. Die Wasserstofflagen wurden (mit Ausnahme des Amido-H-Atoms) aus den Kohlenstoffpositionen unter Annahme eines C–H-Bindungsabstandes von 108 pm berechnet.

Die Atomparameter der Nichtwasserstoffatome von IIa sind in Tabelle 2, wichtige Bindungslängen und -winkel in Tabelle 3 aufgeführt. Eine PLUTO-Darstellung des Moleküls (ohne H-Atome) zeigt Fig. 1. Der Strukturausschnitt in Fig. 2 veranschaulicht die *syn*-Stellung des μ -NO-Liganden und des $t\text{-C}_4\text{H}_9$ -Substituenten in IIa. Einige Strukturmerkmale von IIa und vergleichende Betrachtungen zur Röntgenbeugungsanalyse von I [14] seien kurz diskutiert.

Das Molekül hat annähernd C_s -Symmetrie. Der Co–Co-Abstand (236.3 pm) entspricht weitgehend dem von I (237.2 pm), ebenso ist der mittlere Abstand der Fünfring-C-Atome zu den Co-Atomen (208.3 pm) dem für I gefundenen (210.1 pm) sehr ähnlich. Während jedoch in I die Cp-Ebenen exakt senkrecht auf der Co–Co-Bindungsachse stehen und damit ein Cp–Co–Co–Cp-Winkel von 180° resultiert,

* Der vollständige Datensatz wurde hinterlegt beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter der Nr. CSD 52370.

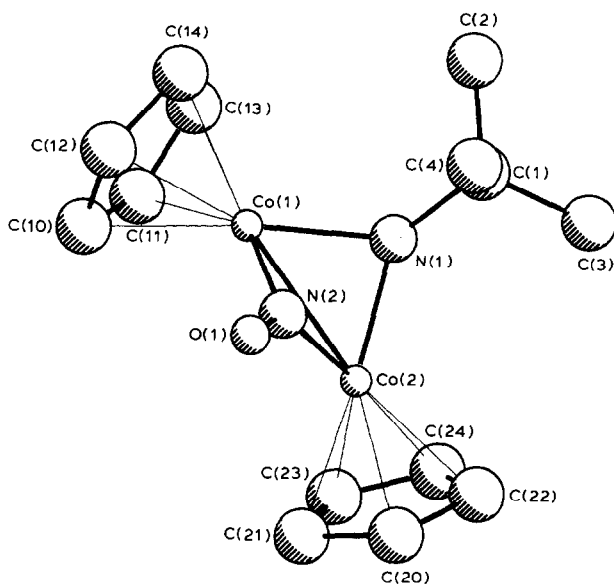


Fig. 1. PLUTO-Darstellung des Moleküls IIa.

treten bei IIa Winkel von 153.4° [Cp(1)–Co(1)–Co(2)] und 152.0° [Cp(2)–Co(2)–Co(1)] sowie zusätzlich ein geringer Torsionswinkel Cp(1)–Co(1)–Co(2)–Cp(2) von 1.9° auf.

Der Winkel zwischen den Ebenen Co(1)–N(1)–Co(2) und Co(1)–N(2)–Co(2) beträgt 121.7° . Der mittlere Bindungsabstand zwischen den Co-Atomen und dem Amido-N-Atom ist mit 190.5 pm deutlich grösser als die mittlere Co–N(NO)-Bindungslänge (177.4 pm); letztere ist überdies signifikant kürzer als in I (182.6 pm). Andererseits ist der N–O-Abstand in IIa (122.1 pm) grösser als in I (118.7 pm), was im Einklang steht mit den oben erwähnten Verhältnissen bei den $\nu(\text{NO})$ -Schwingungen beider Moleküle. Ferner ist die N–O-Bindungsachse um einen Winkel von

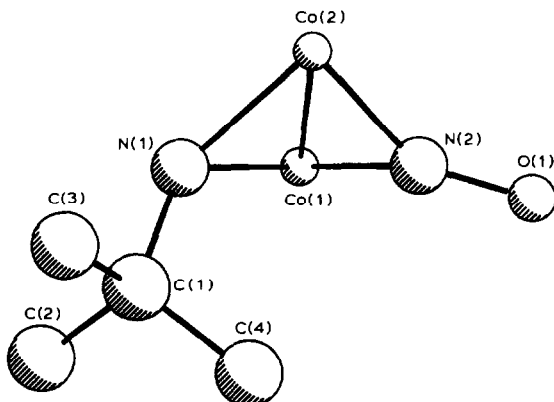


Fig. 2. Strukturausschnitt von IIa.

TABELLE 4
 MASSENSPEKTREN DER KOMPLEXE II-IV ^a

Ion	IIa,b		III		IV	
	<i>m/z</i>	<i>I</i> _{rel.}	<i>m/z</i>	<i>I</i> _{rel.}	<i>m/z</i>	<i>I</i> _{rel.}
Cp ₂ Co ₂ (NO)NHR ⁺	350	30	370	27	294	95
Cp ₂ Co ₂ NHR ⁺	320	13	340	30	264	16
CpCo ₂ NHR ⁺	255	<1	275	<1	199	3.1
C ₁₀ H ₉ Co ₂ ⁺	247	100	247	100	247	100
C ₈ H ₇ Co ₂ ⁺	221	2.3	221	2.9	221	3.2
CpCoNHR ⁺	196	7.3	216	30	140	4.2
Cp ₂ Co ⁺	189	37	189	49	189	34
C ₅ H ₄ Co ₂ ⁺	182	1.2	182	2.8	182	4.9
CpCoNHC(CH ₃) ₂ ⁺	181	15	–	–	–	–
C ₂ HCO ₂ ⁺	143	3.8	143	4.4	143	4.1
CpCo ⁺	124	20	124	30	124	12
Co ₂ ⁺	118	5.3	118	5.2	118	4.2
C ₃ H ₃ Co ⁺	98	2.0	98	4.1	98	2.5
Co ⁺	59	6.5	59	15	59	6.3

^a MAT-311A, EI (70 eV).

11.6° aus der Co(1)–N(2)–Co(2)-Ebene herausgedreht, was auf den sterischen Einfluss des *syn*-ständigen t-C₄H₉-Substituenten zurückzuführen ist.

Tabelle 4 zeigt die wichtigsten Ionen in den Massenspektren der Komplexe. Aus den beobachteten Übergangssignalen folgt, dass die Fragmentierung bei allen drei Verbindungen weitgehend analog verläuft. Das Molekül-Ion zeigt drei parallele Zerfälle, den Verlust von NO sowie alternative Eliminierungen von CpCoNO oder Co(NO)NHR. Das (M – NO)⁺-Fragment spaltet unter H-Wanderung ein H₂NR-Molekül ab; das gebildete Ion C₁₀H₉Co₂⁺ stellt in allen Fällen den Basispeak im Spektrum dar und zerfällt entweder unter C₂H₂- oder Cp-Abspaltung weiter.

Experimentelles

Sämtliche Arbeiten müssen unter Schutzgas durchgeführt werden.

(1) Bis(cyclopentadienyl)-μ-nitrosyl-μ-(*t*-butylamido)-dicobalt (II)

Zu einer Lösung von 1 g (3.25 mmol) [CpCoNO]₂ (I) [7] in 150 ml Toluol tropft man bei –50 °C unter Rühren innerhalb 0.5 h eine Pentanlösung von 13 mmol t-C₄H₉Li. Nach einer Reaktionszeit von 20 h versetzt man mit etwas Trockeneis und lässt auf Raumtemperatur erwärmen. Das nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile hinterbleibende braune Pulver wird in Benzol gelöst und filtriert. Die auf ca. 5 ml eingeeengte Lösung wird mit dem doppelten Volumen Al₂O₃ (10% H₂O) versetzt, das Solvens sodann im Vakuum abgedampft. Die Mischung wird auf eine 80 cm lange, mit Al₂O₃ (7% H₂O) in Pentan gefüllte Chromatographiersäule gebracht und mit Pentan/Benzol (1/1) bei 8 °C eluiert. Dabei treten zwei gut getrennte Zonen auf; die zweite (olivgrün) wird nach Einengen erneut chromatographiert, diesmal an Al₂O₃ (5% H₂O) mit Pentan/Benzol (2/1) bei 0 °C. Die nach einem schwach grünen und einem orangen Vorlauf eluierte olivgrüne Zone wird aufgefangen, das erhaltene Produkt aus Ether unter Tiefkühlung umkristal-

lisiert. Man erhält 135 mg (11.9%) II, Schmp. 178°C (Zers.). (Gef.: C, 47.98; H, 5.69; N, 8.06; Mol.-Masse massenspektrometr., 350. C₁₄H₂₀Co₂N₂O ber.: C, 48.02; H, 5.76; N, 8.00%; Mol.-Masse, 350.19).

(2) *Bis(cyclopentadienyl)-μ-nitrosyl-μ-(phenylamido)-dicobalt (III)*

Darstellung weitgehend analog zu (1) aus 0.76 g (2.47 mmol) I in 100 ml Toluol und 8 mmol C₆H₅Li in Benzol/Ether bei -20°C; Reaktionszeit 50 h. Nach Abbruch der Reaktion mit Trockeneis und Abziehen des Solvens wird mit wenig Toluol aufgenommen, filtriert und mit Pentan/Benzol (1/1) an Al₂O₃ (7% H₂O) bei Raumtemperatur chromatographiert. Die ersten beiden Zonen (braun, hellgrün) werden verworfen, die 3. olivgrüne Fraktion wird erneut chromatographiert an Al₂O₃ (7% H₂O) mit Pentan/Benzol (3/2) bei 0°C. Das Produkt III erscheint nach einem orangebraunen Vorlauf als olivgrüne Zone und wird aus Ether bei -78°C umkristallisiert. Ausbeute 113 mg (12.4%); Schmp. 120°C (Zers.). (Gef.: C, 51.86; H, 4.47; N, 7.45; Mol.-Masse massenspektrometr., 370. C₁₆H₁₆Co₂N₂O ber.: C, 51.91; H, 4.36; N, 7.57%; Mol.-Masse, 370.18).

(3) *Bis(cyclopentadienyl)-μ-amido-μ-nitrosyl-dicobalt (IV)*

Eine Lösung von 0.355 g (1.15 mmol) I in 260 ml Benzol wird mit 1.85 g Raney-Nickel versetzt und unter H₂-Atmosphäre 3.5 h geschüttelt. Sodann wird filtriert und das Solvens abgezogen. Falls das Produkt noch I enthält, wird chromatographiert an Al₂O₃ (7% H₂O) mit Pentan/Benzol (1/1) bei 6°C. Der Komplex IV wird aus THF-Hexan bei -78°C umkristallisiert; Ausbeute 135 mg (39.9%), Zers. ab 100°C (Gef.: C, 40.95; H, 4.29; N, 9.49; Mol.-Masse massenspektrometr., 294. C₁₀H₁₂Co₂N₂O ber.: C, 40.84; H, 4.11; N, 9.53%; Mol.-Masse, 294.08).

Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Untersuchungen.

Literatur

- 1 F. Bottomley, *Acc. Chem. Res.*, 11 (1978) 158.
- 2 J.A. McCleverty, *Chem. Rev.*, 79 (1979) 53.
- 3 J.A. McCleverty, C.W. Ninnis und I. Wolochowicz, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1986) 743.
- 4 J. Müller, H. Dorner und F.H. Köhler, *Chem. Ber.*, 106 (1973) 1122.
- 5 J. Müller und S. Schmitt, *J. Organomet. Chem.*, 160 (1978) 109.
- 6 J. Müller und S. Schmitt, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 426 (1976) 77.
- 7 H. Brunner, *J. Organomet. Chem.*, 12 (1968) 517.
- 8 J. Müller und H. Dorner, *Angew. Chem.*, 85 (1973) 867; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 12 (1973) 843.
- 9 G. Huttner und H. Lorenz, *Chem. Ber.*, 108 (1975) 973.
- 10 B.F.G. Johnson, J. Lewis und J.M. Mace, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1984) 186.
- 11 J.A. Smieja, R.E. Stevens, D.E. Fjare und W.L. Gladfelter, *Inorg. Chem.*, 24 (1985) 3206.
- 12 J. Müller und S. Schmitt, *J. Organomet. Chem.*, 97 (1975) C54.
- 13 R.L. Bedard und L.F. Dahl, *J. Amer. Chem. Soc.*, 108 (1986) 5942.
- 14 I. Bernal, J.D. Korp, G.M. Reisner und W.A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, 139 (1977) 321.