

Reaktionen von Nitrosylkomplexen

XII [☆]. Umsetzung von $[(C_5Me_5Fe(\mu-NO))_2]$ mit $[C_5Me_5Co(C_2H_4)_2]$: NO transfer vs. Cycloaddition

Jörn Müller ^{*}, Ilona Sonn, Talaat Akhnoukh

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin, Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin, Deutschland

Eingegangen den 1. März 1995; in revidierter Form den 3. April 1995

Abstract

In contrast with the corresponding methylcyclopentadienyl (Cp') compounds, thermal or photochemical reaction between $[(Cp^*Fe(\mu-NO))_2]$ and $[Cp^*Co(C_2H_4)_2]$ ($Cp^* = \eta^5-C_5Me_5$) is rather slow and proceeds by NO transfer from iron to cobalt, giving $[Cp_3^*Co_3(\mu_3-NO)_2]$ and $[Cp_3^*Co_3(\mu_3-CCH_3)(\mu_3-NO)]$. The latter was characterized by X-ray crystal analysis which reveals statistic disorder of the bridging ethylidyne and NO ligands. Moreover, $[Cp_3^*Co_3(\mu_3-CO)(\mu_3-O)]$ occurs as a quite unexpected product, its formation remaining obscure. $[Cp_3^*Co_2Fe(\mu_3-NH)(\mu_3-NO)]$ was isolated with a very low yield as the only iron-containing species. There is no evidence for direct cycloaddition of Cp*Co fragments to the Fe=Fe bond in $[(Cp^*Fe(\mu-NO))_2]$ which must be due to steric effects.

Zusammenfassung

Im Gegensatz zu den entsprechenden Monomethylcyclopentadienyl-(Cp')-Verbindungen verläuft die thermische oder photochemische Reaktion zwischen $[(Cp^*Fe(\mu-NO))_2]$ und $[Cp^*Co(C_2H_4)_2]$ ($Cp^* = \eta^5-C_5Me_5$) recht langsam und vorzugsweise unter NO-Transfer von Eisen auf Cobalt, wobei $[Cp_3^*Co_3(\mu_3-NO)_2]$ und $[Cp_3^*Co_3(\mu_3-CCH_3)(\mu_3-NO)]$ entstehen. Letzteres wurde durch Röntgen-Kristallstrukturanalyse charakterisiert, die statistische Fehlordnung der Brücken-Ethylidin- und NO-Liganden offenbart. Des weiteren tritt $[Cp_3^*Co_3(\mu_3-CO)(\mu_3-O)]$ als recht unerwartetes Produkt auf, dessen Bildung unklar bleibt. Als einzige eisenhaltige Spezies wurde $[Cp_3^*Co_2Fe(\mu_3-NH)(\mu_3-NO)]$ in sehr geringer Ausbeute isoliert. Es gibt keinen Hinweis auf eine direkte Cycloaddition von Cp*Co-Fragmenten an die Fe=Fe-Bindung in $[(Cp^*Fe(\mu-NO))_2]$, was auf sterischen Effekten beruhen muß.

Keywords: Cobalt; Iron; Pentamethylcyclopentadienyl complexes; Nitrosyl complexes; X-ray crystallography

1. Einleitung

Der Ersatz von Cyclopentadienyl- (Cp) durch Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden (Cp*) ist meist mit erhöhter Löslichkeit und günstigerer Kristallisationsneigung der betreffenden Komplexe verknüpft. Zudem vermögen Cp*-Ringe aufgrund ihres elektronenschiebenden Effektes elektronenarme Systeme besser zu stabilisieren als Cp- oder Methylcyclopentadienyl-Liganden (Cp'). Die sterische Abschirmung durch Methylsubstitution trägt zusätzlich zum inerten Charakter

von Cp*-Komplexen bei, vermindert damit aber zwangsläufig ihre Reaktivität. Wegen der gegenläufigen Natur der genannten Effekte bleibt die Vorhersage von Reaktionen beim Übergang von Cp- über Cp'- zu Cp*-Komplexen schwierig.

In vorangegangenen Arbeiten hatten wir über Reaktionen von $[(CpFe(\mu-NO))_2]$ und $[(Cp'Fe(\mu-NO))_2]$ mit $[CpCo(C_2H_4)_2]$ beziehungsweise $[Cp'Co(C_2H_4)_2]$ berichtet, bei denen der Effekt der Monomethyl-Substitution insbesondere hinsichtlich der Löslichkeit und Trennbarkeit der Produkte bereits deutlich zutage trat [2,3]. Im Falle der Cp'-Verbindungen entstanden vorrangig Komplexe, die primär durch Cycloaddition von Cp'Co-Fragmenten an die im Eisenedukt vorhandene Fe=Fe-Bindung [4] gebildet worden waren, gegebenen-

[☆] Für XI. Mitteilung siehe [1].

^{*} Corresponding author.

falls mit nachfolgender Reduktion von NO- zu NH-Liganden, nämlich $[\text{Cp}'_3\text{CoFe}_2(\mu_3\text{-NH})_2]$ (20%) und $[\text{Cp}'_4\text{Co}_2\text{Fe}_2(\mu_3\text{-NO})_2]$ (27%). Ein weiteres Hauptprodukt war $[\text{Cp}'_3\text{Co}_2\text{Fe}(\mu_3\text{-NH})(\mu_3\text{-NO})]$ (23%). Demgegenüber wurde der durch NO-Transfer vom Fe-Edukt auf Cp'Co-Fragmente gebildete Komplex $[\text{Cp}'_3\text{Co}_3(\mu_3\text{-NO})_2]$ lediglich in Ausbeuten um 2–3% isoliert.

Ein Beispiel für die grundlegende Änderung des Reaktionsverhaltens beim Wechsel von Cp- über Cp'- zu Cp*-Komplexen offenbart sich bei Umsetzungen der Bis(cyclopentadienyl-dicarbonylisen)-Derivate mit NO, die im Falle der Cp-Verbindung ausschließlich zu $[(\text{CpFe}(\mu\text{-NO}))_2]$ führen [5], während im Falle Cp' beziehungsweise Cp* darüber hinaus auch die Cluster $[(\text{Cp}'/\text{Cp}^*\text{Fe}(\mu\text{-CO}))_3(\mu_3\text{-NO})]$ in mit zunehmender Methylsubstitution steigenden Ausbeuten isoliert werden konnten [6].

Die geschilderten Befunde veranlaßten uns nun, die Reaktion von $[(\text{Cp}^*\text{Fe}(\mu\text{-NO}))_2]$ mit $[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ näher zu untersuchen. Über die Ergebnisse sei im folgenden berichtet.

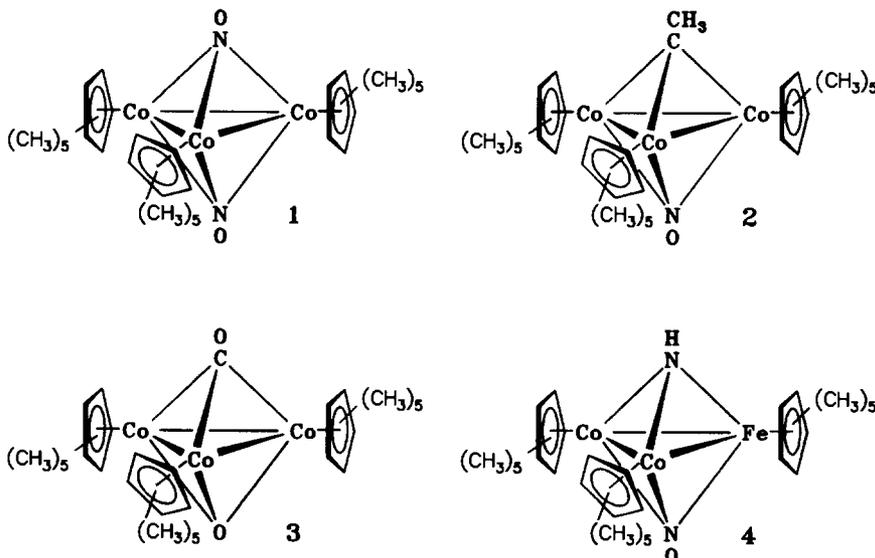
2. Präparative Ergebnisse und Diskussion

Das Edukt $[(\text{Cp}^*\text{Fe}(\mu\text{-NO}))_2]$ wurde in Abwandlung der ursprünglichen Literaturvorschrift [7] gemäß [6] synthetisiert. $[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ [8] war erstmalig 1982 als Quelle für Cp*Co-Bausteine bei Clustersynthesen eingesetzt worden [9]. Die Darstellung erfolgte in Anlehnung an einen von Kölle et al. [10] beschriebenen Weg durch Reduktion von aus Cp*Li und $[\text{CoBr}_2 \cdot \text{DME}]$ erhaltenem $[(\text{Cp}^*\text{Co}(\mu\text{-Br}))_2]$ mit Kalium in Gegenwart von Ethen.

Bei der Umsetzung von $[(\text{Cp}^*\text{Fe}(\mu\text{-NO}))_2]$ mit $[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ wurde ein zu hoher Überschuß von letzterem vermieden, da der Cobaltkomplex bei der Thermolyse nicht nur unter Ethenabspaltung zu zerfallen sondern auch den Cluster $[\text{Cp}^*\text{Co}_3(\mu_3\text{-CCH}_3)_2]$ zu bilden vermag [11]. Die Reaktion ist offenbar stark gehindert; während im Falle der Cp'-Verbindungen nach zwei-stündiger UV-Bestrahlung oder nach 24-stündigem Rühren bereits vollständiger Verbrauch des Fe-Komplexes feststellbar ist, beträgt der Umsatz der betreffenden Cp*-Verbindung selbst nach 70-stündigem Rückflußkochen in THF erst ungefähr 30%. Ähnliche Ergebnisse wurden bei mehrstündiger UV-Bestrahlung der Reaktanden erzielt. Nach chromatographischer Aufarbeitung des Reaktionsgemisches resultiert zudem eine gegenüber den Cp'-Komplexen stark veränderte Produktverteilung.

Den Hauptanteil bildet **1** mit ungefähr 24% (die Ausbeuteangaben beziehen sich jeweils auf eingesetztes Co-Edukt). Dieser Cluster wurde kürzlich als Produkt der Umsetzung von $[\text{Cp}^*\text{Co}_3(\mu\text{-H})_4]$ mit NO beschrieben und durch Röntgenbeugungsanalyse charakterisiert [12]. Die unsubstituierte Stammverbindung ist seit längerem bekannt [2,13]. Der neue Komplex **2** entsteht in einer Ausbeute von 11%; die μ_3 -Ethyldingruppe entstammt einem Ethenliganden im Cobaltdedukt.

Die Verbindungen **1** und **2** werden durch NO-Übertragung aus $[(\text{Cp}^*\text{Fe}(\mu\text{-NO}))_2]$ auf thermolytisch entstandene Cp*Co-Fragmente gebildet. Als mögliches Intermediat dieses Transfers kommt $[(\text{Cp}^*\text{Co}(\mu\text{-NO}))_2]$ [14] in Betracht; ein Komplex dieser Zusammensetzung konnte in der Tat in einer Chromatographiefraktion massenspektrometrisch (Molekül-Ion m/z 445 nebst charakteristischen Fragmenten) nachgewiesen werden.



Dagegen gibt es kein unmittelbares Produkt einer Cycloaddition von Cp^*Co an die $\text{Fe}=\text{Fe}$ -Bindung im Eisenedukt. Als einzige eisenhaltige Verbindung wurde der Cluster **4** chromatographisch abgetrennt, der aufgrund der niederen Ausbeute (maximal 3%) und der Zersetzlichkeit seiner Lösungen nur massenspektrometrisch charakterisiert werden konnte. Auch für **4** scheint ein Vorläufer zu existieren, eine ebenfalls in einer der Fraktionen lediglich massenspektrometrisch detektierte Spezies der Zusammensetzung $[\text{Cp}_2^*\text{CoFe}(\text{NO})_2]$. Dieser paramagnetische Komplex sollte durch Angriff einer weiteren Cp^*Co -Einheit unter Reduktion eines NO- zu einem NH-Liganden diamagnetisches **4** zu bilden vermögen.

Probleme wirft die Herkunft der Brückenliganden im Cluster **3** auf, der in einer Ausbeute von 13% isoliert wurde. Die betreffende Cp-Verbindung war bereits 1969 von Uchtmann und Dahl [15] als Nebenprodukt der Synthese von $[\{\text{CpCo}(\mu\text{-CO})\}_3]$ über mehrtägiges Bestrahlen von $[\text{CpCo}(\text{CO})_2]$ unter Inertgas erhalten und durch Kristallstrukturanalyse charakterisiert worden. Dieselbe Arbeitsgruppe beschrieb auch **3** als Nebenprodukt (weniger als 2%) der Bestrahlung von $[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{CO})_2]$, die im wesentlichen zu $[\text{Cp}_3^*\text{Co}_3(\mu_3\text{-CO})_2]$ führte und wie unsere Versuche ebenfalls unter N_2 -Atmosphäre durchgeführt wurde [16]. Schließt man einmal unkontrollierten Luftzutritt während der Reaktion aus, so gibt es Hinweise auf die mögliche Rolle von NO-Gruppen als Quelle für den μ_3 -O-Liganden in **3**. So wurde in der Umsetzung von Me_3NO mit Chromocen ein alternativer Syntheseweg für $[\{\text{CpCr}(\mu_3\text{-O})\}_4]$ gefunden [17]. Andererseits geht aus Untersuchungen zum massenspektrometrischen Zerfall von Cyclopentadienyl-nitrosylmetall-Komplexen hervor, daß ein O-Transfer von NO-Liganden auf ein Metallzentrum unter Eliminierung von Pyridin möglich ist, was gerade auch am Beispiel von $[\{\text{CpFe}(\mu\text{-NO})\}_2]$ demonstriert werden konnte [18]. Hinsichtlich der Herkunft des CO-Liganden in **3** ist zu erwähnen, daß das eingesetzte $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\mu\text{-NO})\}_2]$ trotz chromatographischer Reinigung noch Spuren von $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\mu\text{-CO})\}_3(\mu_3\text{-NO})]$ enthielt [6]. In einem Kontrollversuch wurde eine reine Probe dieses Clusters mit überschüssigem $[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ zwei Tage lang in Toluol unter Rückfluß erwärmt. Im Produktgemisch konnte auch **3** massenspektrometrisch sicher nachgewiesen werden. Eine Stoffbilanz vermag dennoch die von uns in wiederholten Experimenten gefundene Ausbeute an **3** bei der Umsetzung von $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\mu\text{-NO})\}_2]$ mit $[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ nicht befriedigend zu erklären, da der Anteil der Verunreinigung von $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\mu\text{-CO})\}_3(\mu_3\text{-NO})]$ zu niedrig lag. Damit bleibt der Mechanismus der Bildung von **3** vorerst ungeklärt.

Die geschilderten Ergebnisse weisen darauf hin, daß die Methylsubstituenten in $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\mu\text{-NO})\}_2]$ die $\text{Fe}=\text{Fe}$ -Bindung sterisch derart abschirmen, daß in sehr langsamer Reaktion bestenfalls ein Angriff von

Cp^*Co -Fragmenten an den exponierteren NO-Liganden möglich ist. Zum Vergleich sei angeführt, daß bei der Einwirkung von überschüssigem $[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ auf $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\mu\text{-NO})\}_2]$ in Tetrahydrofuran (THF) bei Raumtemperatur das sterisch viel weniger gehinderte Fe-Edukt nicht nur bereits nach 24 h vollständig umgesetzt ist, sondern daß hier NO-Transfer und Cycloaddition in vergleichbarem Maße stattfinden.

Die Komplexe **1–4** sind als 48 VE-Cluster diamagnetisch, in fester Form schwarz und in Toluol, THF und Ether gut, in Hexan mäßig bis schlecht löslich. Sie wurden anhand spektroskopischer Daten identifiziert, **2** konnte überdies durch Röntgenbeugungsanalyse charakterisiert werden.

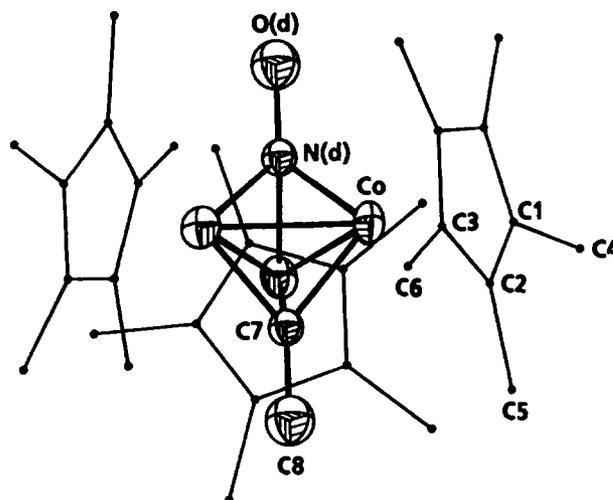
3. Röntgenstrukturanalyse von **2**

Die Messung erfolgte bei einer Temperatur von ungefähr 140 K auf einem Vierkreisdiffraktometer Enraf-Nonius CAD4 unter Verwendung von Mo-K α -Strahlung (Graphitmonochromator) mit ω - 2θ -Abtastung. Der Komplex **2** kristallisiert hexagonal mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle: $a = 1065.5(3)$ und $c = 1545.3(4)$ pm; $V = 1519 \times 10^6$ pm³; $\rho_{\text{ber}} = 1.40$ g cm⁻³. Es wurden 1198 symmetrieunabhängige Reflexe gemessen, von denen 910 mit $F_o \geq 4\sigma(F_o)$ für die Verfeinerung herangezogen wurden; 59 verfeinerte Parameter; $R = 0.0463$; maximale Restelektronendichte, 0.65×10^{-6} electrons pm⁻³. Auswerteprogramme, SHELX-76 und SHELXS-86. Die Rohintensitäten wurden einer linearen Decay-Korrektur unterzogen. Neben der üblichen Lorentz- und Polarisations- wurde eine empirische Absorptionskorrektur nach der Ψ -Scan-Methode durchgeführt.

Aufgrund der systematischen Auslöschung $000l: l \neq 2n$ und der spektroskopischen Daten von **2** kam die Raumgruppe $P6_3$ in Betracht. Die Position des Co-Atoms wurde mit direkten Methoden ermittelt. Die berechnete Differenz-Fourier-Synthese zeigte alle fehlenden Atome, wobei die der μ_3 -Liganden (C, N und O) auf der dreizähligen Achse lagen. Es resultierten jedoch beachtliche Verzerrungen in der Geometrie des Clusters; die C–C-Bindungsabstände im Fünfring variierten zwischen 132 und 154 pm, die Abstände der Ring-C-Atome zu den C-Atomen der jeweiligen Methylsubstituenten zeigten eine Variationsbreite von 160 bis 174 pm, und der NO- sowie der Ethylidyligand wiesen identische Atom–Atom-Abstände von 138 pm auf (für NO viel zu lang, für C–C zu kurz). Deshalb wurde die Struktur in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P6_3/m$ unter Annahme einer statistischen Fehlordnung der Nitrosyl- und Ethylidylgruppen berechnet. Dabei zeigten die Bindungsabstände innerhalb des Cp^* -Liganden keine ungewöhnlichen Abweichungen mehr. Die beiden Atome des μ_3 -Liganden auf der dreizähligen

Tabelle 1
Atomparameter für 2

Atom	x	y	z	U_{eq} (Å ²)
Co	0.4746(1)	0.6920(1)	0.2500	0.0272(3)
C(1)	0.6974(10)	0.8446(11)	0.2500	0.061(4)
C(2)	0.6638(7)	0.7583(9)	0.1753(5)	0.059(3)
C(3)	0.6072(7)	0.6155(7)	0.2041(5)	0.047(2)
C(4)	0.7855(13)	1.0077(13)	0.2500	0.138(11)
C(5)	0.6894(11)	0.8060(14)	0.0813(6)	0.125(6)
C(6)	0.5666(10)	0.4906(11)	0.1421(7)	0.104(5)
C(7)	0.3333	0.6667	0.1686(6)	0.025(2)
C(8)	0.3333	0.6667	0.0796(8)	0.049(3)

Abb. 1. ORTEP-Darstellung des Clusterkerns von 2 (Symmetrie-Code $d: x, y, \frac{1}{2} - z$).

Achse mit einem Abstand von 138 pm wurden bei der Berechnung als Kohlenstoffe eingesetzt (C(7) und C(8)) und isotrop, das Co-Atom und die C-Atome des Cp*-Liganden anisotrop verfeinert. Die Cp*-H-Atome wurden mit einem konstanten C–H-Abstand von 95 pm und einem isotropen Temperaturfaktor von 800 pm² berechnet und dem Strukturmodell hinzugefügt. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 1 und 2 sowie in Abb. 1 zusammengestellt [19].

Die Bindungslängen innerhalb des symmetrischen Cobaltdreiecks von 240.8 pm stimmen erwartungsgemäß mit dem Mittelwert der Co–Co-Abstände in den isoelektronischen Verbindung 1 (242.3 pm [12]) und [Cp^{*}Co₃(μ₃-CCH₃)₂] (236.9 pm [11]) annähernd überein. Ähnliche Korrelationen mit den genannten Vergleichskomplexen ergeben sich hinsichtlich der aufgrund der Fehlordnung von 2 gemittelten Atom–Atom-Abstände innerhalb der Brückenliganden. Die gefundene Bindungslänge von 138 pm entspricht dem Mittelwert des N–O-Abstandes in 1 (124.6 pm [12]) und des C–CH₃-Abstandes in der Bis(μ₃-ethylidin)-Verbindung

(152.9 pm [11]). Die Fünfringliganden stehen senkrecht auf der Co₃-Ebene.

4. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter gereinigtem Stickstoff und in sorgfältig getrockneten Lösemitteln durchgeführt. Die Ausgangsverbindung [(Cp^{*}Fe(μ-NO))₂] wurde nach Literaturangaben hergestellt [6]. Die Ausbeuteangaben in Prozent für 1–4 beziehen sich jeweils auf eingesetztes [Cp^{*}Co(C₂H₄)₂]. Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte an KBr-Preßlingen, die der NMR-Spektren in C₆D₆. Die Angabe der Massenspektroskopie (MS)-Daten (in Klammern relative Intensitäten) ist nicht vollständig und beschränkt sich auf intensivere beziehungsweise charakteristische Ionen.

4.1. Synthese von [Cp^{*}Co(C₂H₄)₂]

In einem an einen Kryostaten angeschlossenen Zweihalsmantelgefäß werden zu einer Suspension von 1.42 g (10 mmol) Cp^{*}Li in 20 ml THF bei –30°C 3.09 g (10 mmol) (CoBr₂ · DME) (DME = 1,2-Dimethoxyethan) in 20 ml THF gegeben. Die Mischung wird unter Aufwärmen auf Raumtemperatur 20 min gerührt. Die entstandene Lösung, die [(Cp^{*}Co(μ-Br))₂] enthält, wird auf –20°C abgekühlt, mit 0.5 g (12.8 mmol) Kaliumkügelchen versetzt und unter Rühren mit Ethen aus einer Gasbürette gesättigt. Innerhalb von 17 h werden ungefähr 450 ml (20 mmol) Ethen aufgenommen. Anschließend wird die Lösung filtriert, das Solvens abgezogen, der Rückstand mit Hexan eluiert, die Lösung über eine 2 cm hohe Silicagelschicht filtriert, auf ungefähr 10 ml eingengt und das Produkt bei –78°C auskristallisiert (Ausbeute, 1.63 g, 6.51 mmol (65%)).

Tabelle 2
Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) für 2

Bindungslängen			
Co–Co(a)	240.8(2)	C(1)–C(2)	141(1)
Co–C(1)	210.2(9)	C(1)–C(4)	151(2)
Co–C(2)	211.4(6)	C(2)–C(3)	140(1)
Co–C(3)	207.8(6)	C(2)–C(5)	152(1)
Co–C(7)	187.5(6)	C(3)–C(3b)	142(1)
		C(3)–C(6)	152(1)
		C(7)–C(8)	138(2)
Bindungswinkel			
C(1)–C(2)–C(3)	106.3(7)	C(2)–C(3)–C(6)	122.1(8)
C(2)–C(1)–C(2b)	110(1)	C(6)–C(3)–C(3b)	129.2(7)
C(2)–C(3)–C(3b)	108.5(6)	Co–C(7)–Co(a)	79.9(3)
C(2)–C(1)–C(4)	124.2(5)	Co–Co(a)–C(7)	50.1(2)
C(1)–C(2)–C(5)	128.5(9)	Co–C(7)–C(8)	132.1(2)
C(3)–C(2)–C(5)	125.2(9)		

Symmetrie-Code a: – y, x – y, z; Symmetrie-Code b: x, y, $\frac{1}{2} - z$.

4.2. *Tris*(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)-bis(μ_3 -nitrosyl)-tricobalt (1), *Tris*(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)-(μ_3 -ethylidin)-(μ_3 -nitrosyl)-tricobalt (2), *Tris*(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)-(μ_3 -carbonyl)(μ_3 -oxo)-tricobalt (3) und *Tris*(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)-(μ_3 -imido)-(μ_3 -nitrosyl)-dicobalt-eisen (4)

302 mg (0.68 mmol) [$\text{Cp}^*\text{Fe}(\mu\text{-NO})_2$] werden in 50 ml THF gelöst und nach Zugabe von 244 mg (0.98 mmol) [$\text{Cp}^*\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$] 70 h unter Rückfluß erwärmt. Nach Abziehen des Lösemittels wird das Produkt in wenig Toluol aufgenommen und an Al_2O_3 (neutral, 5% H_2O) in Toluol bei -17°C über eine 30 cm lange und 2 cm weite Säule chromatographiert. Mit Toluol wird nach einem orangen Vorlauf eine rotbraune Zone erhalten, die nach Entfernen des Toluols und Rekristallisation aus Pentan bei -78°C 23 mg (0.036 mmol, 11%) **2** liefert (Schmelzpunkt, oberhalb 250°C (Zersetzung)). Anal. Gef.: C, 60.30; H, 7.74; N, 1.89; O, 2.42. $\text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{Co}_3\text{NO}$ ber.: C, 60.10; H, 7.57; N, 2.19; O, 2.50%. IR: $\nu(\text{NO})$ 1348 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$: δ 1.58 (45 H, s, Cp^*), 4.49 (3 H, s, CCH_3) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$: δ 92.4 (Ring- Cp^*), 44.57 (Ethylidin- CH_3 ; das quartäre C-Atom ist wegen des heteronuklearen Overhauser-Effektes nicht beobachtbar), 9.41 ($\text{Cp}^*\text{-CH}_3$) ppm. MS: m/z 639 (45, M^+), 638 (4.3, $[\text{M} - \text{H}]^+$), 636 (14, $[\text{M} - 3\text{H}]^+$), 608 (4.2, $[\text{M} - \text{H} - \text{NO}]^+$), 462 (12, $[\text{M} - \text{Cp}^* - \text{C}_3\text{H}_6]^+$), 385 (9.3, $[\text{M} - \text{C}_2\text{H}_6 - \text{Cp}^*\text{CoNO}]^+$), 329 (100, Cp_2^*Co^+).

Eine weitere mit Toluol eluierte braune Zone enthält ungefähr 210 mg nicht umgesetztes Eisenedukt. Anschließende Elution mit THF liefert zwei bräunliche Fraktionen, die vereinigt und nach Abziehen des Solvens erneut chromatographiert werden, diesmal an Al_2O_3 (neutral, 7% H_2O) bei -7°C über eine 50 cm lange, 2 cm weite Säule mit Toluol. Nach einem gelben Vorlauf wird eine rosarote Fraktion erhalten, aus der man 49 mg (0.076 mmol, 23%) **1** gewinnt (Zersetzung oberhalb 286°C). Anal. Gef.: C, 55.93; H, 7.10; N, 4.86. $\text{C}_{30}\text{H}_{45}\text{Co}_3\text{N}_2\text{O}_2$ ber.: C, 56.08; H, 7.06; N, 4.36%. IR: $\nu(\text{NO})$ 1335 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$: δ 1.55 (s, Cp^*) ppm. MS: m/z 642 (96, M^+), 612 (71, $[\text{M} - \text{NO}]^+$), 508 (44, $[\text{M} - \text{C}_{10}\text{H}_{14}]^+$), 490 (20, $[\text{M} - \text{C}_{10}\text{H}_{14} - \text{H}_2\text{O}]^+$), 478 (21, $[\text{M} - \text{C}_{10}\text{H}_{14} - \text{NO}]^+$), 460 (32, $[\text{M} - \text{C}_{10}\text{H}_{14} - \text{NO} - \text{H}_2\text{O}]^+$), 386 (16, $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{Co}_2^+$), 344 (34, $[\text{M} - 2\text{C}_{10}\text{H}_{14} - \text{NO}]^+$), 329 (100, Cp_2^*Co^+).

Mit Ether läßt sich nach einer braunen eine gelbe Fraktion eluieren, die 27 mg (0.043 mmol, 13%) reines **3** enthält (Zersetzung, ungefähr 200°C). Anal. Gef.: C, 59.35; H, 7.10; O, 5.33. $\text{C}_{31}\text{H}_{45}\text{Co}_3\text{O}_2$ ber.: C, 59.43; H, 7.24; O, 5.11%. IR: $\nu(\text{CO})$ 1668 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$: δ 1.75 (s, Cp^*) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$: 349.7 (CO), 91.4 (Ring- Cp^*), 10.3 ($\text{Cp}^*\text{-CH}_3$) ppm. MS: m/z 626 (15, M^+), 598 (5, $[\text{M} - \text{CO}]^+$), 329 (100, Cp_2^*Co^+).

Der Cluster **4** läßt sich aus dem Rohprodukt der Umsetzung mittels Chromatographie an basischem

Al_2O_3 (7.5% H_2O) bei -10°C erhalten. Mit Toluol wird der Komplex nach einem gelben Vorlauf sowie einer bräunlichen und einer rötlichen Fraktion als braune Zone erhalten (Ausbeute, 8 mg, 0.013 mmol (2.7%)). MS-Hochauflösung. Gef.: 624.1601. $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{Co}_2\text{FeN}_2\text{O}$ ber.: 624.1623. MS: m/z 624 (100, M^+), 594 (2.3, $[\text{M} - \text{NO}]^+$), 490 (7.5, $[\text{M} - \text{C}_{10}\text{H}_{14}]^+$), 386 (55, $[\text{M} - \text{Cp}^*\text{Fe}(\text{NO})(\text{NH}_3)]^+$), 383 (31, $[\text{M} - \text{Cp}^*\text{Co}(\text{NO})(\text{NH}_3)]^+$), 329 (59, Cp_2^*Co^+).

Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

Literatur

- [1] J. Müller, I. Sonn und M. Strampfer, *J. Organomet. Chem.*, 427 (1992) C15.
- [2] J. Müller, G. Manzoni de Oliveira und I. Sonn, *J. Organomet. Chem.*, 340 (1988) C15.
- [3] J. Müller, I. Sonn und T. Akhnoukh, *J. Organomet. Chem.*, 414 (1991) 381.
- [4] J.L. Calderón, S. Fontana, E. Frauendorfer, V.W. Day und S.D.A. Iske, *J. Organomet. Chem.*, 64 (1974) C16.
- [5] H. Brunner, *J. Organomet. Chem.*, 14 (1968) 173.
- [6] J. Müller, I. Sonn und T. Akhnoukh, *J. Organomet. Chem.*, 367 (1989) 133.
- [7] B.N. Diel, *J. Organomet. Chem.*, 284 (1985) 257.
- [8] R.G. Beevor, S.A. Frith und J.L. Spencer, *J. Organomet. Chem.*, 221 (1981) C25.
- [9] P. Brun, G.M. Dawkins, M. Green, A.D. Miles, A.G. Orpen und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1982) 926.
- [10] U. Kölle, F. Khouzami und B. Fuss, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 132; *Angew. Chem., Int. Edn. Engl.*, 21 (1982) 131; *Angew. Chem., Suppl.*, (1982) 230.
- [11] R.B.A. Parry, G.W. Smith und M.E. Vickers, *J. Organomet. Chem.*, 252 (1983) 341.
- [12] C.P. Casey, R.A. Widenhoefer und R.K. Hayashi, *Inorg. Chim. Acta*, 212 (1993) 81.
- [13] J. Müller und S. Schmitt, *J. Organomet. Chem.*, 97 (1975) C54.
- [14] (a) N.G. Connelly, J.D. Payne und W.E. Geiger, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1983) 295; (b) P.N. Becker und R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 2985.
- [15] V.A. Uchtmann und L.F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1969) 3763.
- [16] W.L. Olson, A.M. Stacy und L.F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 7646.
- [17] F. Bottomley, D.E. Paez, L. Sutin, P.S. White, F.H. Köhler, R.C. Thompson und N.P.C. Westwood, *Organometallics*, 9 (1990) 2443.
- [18] (a) J. Müller, *J. Organomet. Chem.*, 23 (1970) C38; (b) D. Schröder, J. Müller und H. Schwarz, *Organometallics*, 12 (1993) 1972.
- [19] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58857, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.