

Preliminary communication

REAKTIONEN VON NITROSYLKOMPLEXEN

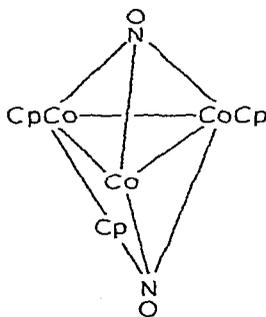
IV*. NEUE CYCLOPENTADIENYL- μ -NITROSYL-KOBALT-KOMPLEXE

J. MÜLLER* und S. SCHMITT

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München (Deutschland)

(Eingegangen den 1. August 1975)

Bei längerem Aufheizen von Dicyclopentadienyl- μ -dinitrosyldikobalt [1], $[\text{CpCoNO}]_2$ (I) ($\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$), in der Ionenquelle eines Massenspektrometers beobachteten wir wiederholt ein Ion bei m/e 432, das sich einem Komplex der Zusammensetzung $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{Co}_3\text{N}_2\text{O}_2$ (II) zuordnen liess, der offenbar durch Thermolyse von I entstanden war. Durch mehrtägiges Erwärmen einer Lösung von I in Tetrahydrofuran (THF) konnte II in präparativem Massstab in guten Ausbeuten erhalten werden. Die analytischen und spektroskopischen Daten beweisen folgende hochsymmetrische Struktur:



(II)

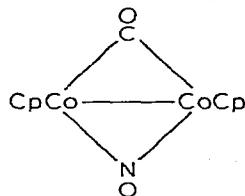
Der diamagnetische, thermisch sehr beständige Komplex II bildet schwarze Kristalle, die sich in Pentan und Benzol nicht, in THF wenig und in Chloroform mässig gut lösen. Im IR-Spektrum (KBr) erscheint die $\nu(\text{NO})$ -Schwingung der μ_3 -Nitrosyl-Liganden als stärkste Bande bei 1405 cm^{-1} ; in $\text{Cp}_3\text{Mn}_3(\text{NO})_4$ [2, 3], dem unseres Wissens bislang einzigen Komplex mit einer NO-Dreifachbrücke, tritt die entsprechende Absorption bei 1320 cm^{-1} auf. Weitere Schwingungen im IR-Spektrum von II liegen bei 3102 m , 1334 m , 1169 w , 1103 w , 1042 w , 997 m ,

*III. Mitteilung: siehe ref. 4.

839 m, 800 s, 670 ss, 408 m und 340 w cm^{-1} . Die Existenz äquivalenter, π -gebundener Cp-Liganden gibt sich auch durch ein scharfes $^1\text{H-NMR}$ -Signal bei τ 5.25 (CDCl_3) zu erkennen. Im Massenspektrum treten neben dem Molekül-Ion (m/e 432) die charakteristischen Fragment-Ionen $\text{Cp}_3\text{Co}_3\text{NO}^+$ (m/e 402), Cp_2Co^+ (m/e 189), CpCo^+ (m/e 124) und Co^+ (m/e 59) auf.

Im Gegensatz zur Thermolyse führt die UV-Bestrahlung einer Lösung von I nicht zu II. Setzt man bei der Bestrahlung $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ zu, so erhält man geringe Mengen an II, zugleich entsteht jedoch als Hauptprodukt eine weitere Verbindung der Zusammensetzung $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{Co}_2\text{NO}_2$ (III). Als einziges Reaktionsprodukt lässt sich III nach Erwärmen einer THF-Lösung von I in Gegenwart von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ auf 50°C isolieren.

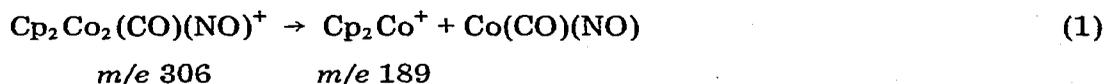
Der Komplex III bildet ebenfalls schwarze Kristalle, die sich bereits in Benzol lösen. Im IR-Spektrum (KBr) tritt eine für brückenständiges CO charakteristische Bande bei 1825 cm^{-1} auf; ferner erscheinen bei den gleichen Wellenzahlen wie in I, lediglich mit etwas veränderten relativen Intensitäten, Schwingungen für Brücken-NO-Liganden (1580 und 1322 cm^{-1}). Auch in den übrigen Bereichen entspricht das IR-Spektrum von III weitgehend dem von I mit Absorptionen bei 3105 m, 3095 m, 1408 m, 1337 w, 1253 w, 1104 w, 1050 w, 1003 m, 990 m, 838 m, 812 s, 799 s, 785 s, 742 s, 682 s, 588 w, 516 w, 478 w, 403 w, 336 m und 320 m cm^{-1} . Bereits daraus leitet sich für III folgende Struktur ab:



(III)

Die Verbindung III entsteht aus I formal durch Ersatz eines 3-Elektronen-Liganden (NO) durch den 2-Elektronen-Donor CO; sie enthält dementsprechend ein ungepaartes Elektron, es wurde ein magnetisches Moment μ_{eff} von $1.86 \pm 0.1\text{ BM}$ gemessen (Gouy-Methode).

Die strukturelle Verwandtschaft von I und III äussert sich auch in der analogen massenspektroskopischen Fragmentierung beider Komplexe. Der wichtigste Zerfallsweg besteht jeweils in der direkten Bildung des Fragment-Ions Cp_2Co^+ aus dem Molekül-Ion. Für diesen Prozess (Gl. 1) findet sich ein relativ



starker metastabiler Peak bei m/e 116.7.

Gegenwärtig untersuchen wir die Reaktivität von II und III sowie Möglichkeiten zur Synthese weiterer mehrkerniger Cyclopentadienylnitrosylmetall-Komplexe nach den hier genannten Verfahren.

Experimentelles

Sämtliche Arbeiten müssen unter N_2 durchgeführt werden.

(1). *Tricyclopentadienyl- μ_3 -dinitrosyl-trikobalt (II)*. Eine Lösung von 300 mg (0.97 mmol) $[CpCoNO]_2$ (I) in 30 ml THF wird 7 Tage auf $50^\circ C$ erwärmt. Nach Abziehen des Solvens wird an Al_2O_3 (5% H_2O) über eine 20 cm lange und 3 cm weite Säule chromatographiert. Die mit Benzol und THF eluierten Vorläufe werden verworfen. Der Komplex II lässt sich anschliessend mit Chloroform eluieren und wandert als dunkelrote Zone. Nach Einengen der erhaltenen Lösung wird II durch Zugabe von Pentan feinkristallin ausgefällt. Ausbeute 240 mg (0.56 mmol; 87%). (Gef.: C, 41.80; H, 3.62; Mol.-Masse massenspektrometr., 432; $C_{15}H_{15}Co_3N_2O_2$ ber.: C, 41.68; H, 3.50%; Mol.-Masse, 432.28.)

(2). *Dicyclopentadienyl- μ_2 -carbonyl- μ_2 -nitrosyl-dikobalt (III)*. (a) 130 mg (0.42 mmol) $[CpCoNO]_2$ (I) und 140 mg (0.41 mmol) $Co_2(CO)_8$ werden in 30 ml THF 2 h auf $50^\circ C$ erwärmt. Nach Abziehen des Solvens wird wie unter 1. chromatographiert. Eine in Hexan wandernde schwach gelbe Zone wird verworfen; mit Benzol wird anschliessend III als rote Zone eluiert. Nach Einengen der Lösung wird III durch Pentanzugabe ausgefällt. Fp. $124^\circ C$ (Zers.). Ausbeute 54 mg (0.18 mmol; 43%). (Gef.: C, 43.41; H, 3.47; Mol.-Masse massenspektrometr., 306. $C_{11}H_{10}Co_2NO_2$ ber.: C, 43.15; H, 3.29%; Mol.-Masse, 306.19.)

(b) 340 mg (1.10 mmol) $[CpCoNO]_2$ (I) und 350 mg (1.94 mmol) $CpCo(CO)_2$ werden in 300 ml Benzol gelöst und 5 h mit UV-Licht bestrahlt (Hg-Hochdruckbrenner TQ 150, Fa. Heraeus, Hanau). Dann wird die Lösung eingengt und wie unter 1. chromatographiert (als Adsorbens wird vorteilhafter Silicagel verwendet). III wandert mit Benzol als rote Zone und wird wie bei (a) isoliert; Ausbeute 300 mg (0.98 mmol; 45%). Mit Chloroform wird anschliessend II eluiert; Ausbeute 26 mg (0.06 mmol; 5%).

Dank

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

Literatur

- 1 H. Brunner, *J. Organometal. Chem.*, **12** (1963) 517.
- 2 R.B. King und M.B. Bisnette, *Inorg. Chem.*, **3** (1964) 791.
- 3 R.C. Elder, *Inorg. Chem.*, **13** (1974) 1037.
- 4 J. Müller, H. Dorner, G. Huttner und H. Lorenz, *Angew. Chem.*, **85** (1973) 1117.