

ÜBER NITROSYL-METALL-KOMPLEXE III*. CYCLOPENTADIENYLNITROSYLKOBALT

HENRI BRUNNER

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule München (Deutschland)

(Eingegangen am 18. Dezember 1967)

SUMMARY

In the reaction of $C_5H_5Co(CO)_2$ with NO in hexane at room temperature $[C_5H_5CoNO]_2$ is obtained in high yields. The compound contains NO bridges, which are not cleaved in solution. The expected similarity of $[C_5H_5CoNO]_2$ with $[C_5H_5NiCO]_2$ as well as its position in the system of the cyclopentadienylnitrosyl-metal compounds are discussed.

ZUSAMMENFASSUNG

Bei der Umsetzung von $C_5H_5Co(CO)_2$ mit NO in Hexan bei Raumtemperatur entsteht $[C_5H_5CoNO]_2$ in hohen Ausbeuten. Die Verbindung enthält NO-Brücken, die auch in Lösung nicht aufgespalten werden. Die nach dem Nitrosyl-Verschiebungssatz zu erwartende Ähnlichkeit des $[C_5H_5CoNO]_2$ mit $[C_5H_5NiCO]_2$, sowie seine Einordnung in das System der Cyclopentadienylnitrosylmetall-Verbindungen werden diskutiert.

EINLEITUNG

Von den Cyclopentadienylmetall-carbonylen bestehen, soweit die Edelgasregel das zuläßt, praktisch lückenlose Reihen von Mono-, Di-, Tri- und Tetracarbonyl-Komplexen. In viele dieser Verbindungen gelang es, anstelle der Carbonylgruppen teilweise Nitrosylgruppen einzuführen (Beispiele sind aufgeführt in Ref. 3). Wegen der verschiedenen Elektronenzahlen der NO- und CO-Liganden führt das häufig dazu, daß einkernige Cyclopentadienyl-carbonyle dabei in mehrkernige oder ionische Produkte übergehen, während mehrkernige Cyclopentadienyl-carbonyle oft sehr einfach zusammengesetzte Nitrosylderivate liefern. Auch Komplexe, in denen außer den Cyclopentadienyl-, CO- und NO-Liganden noch andere Reste, wie Halogene, Pseudohalogene, schwefel-, sauerstoff- und kohlenstoffhaltige Gruppen, neutrale Donormoleküle⁴ usw. am Metall gebunden sind, wurden in der Literatur erwähnt³.

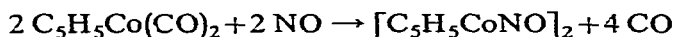
Reine Cyclopentadienylnitrosylmetall-Verbindungen dagegen sind nur sehr

* I. und II. Mitteilung siehe Ref. 1 und 2.

wenige bekannt. Neben $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{NO})_2]_2^5$ und den Mangan-Komplexen $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Mn}_2(\text{NO})_3^{6,5}$, $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Mn}_3(\text{NO})_4^{5,7}$ und $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{NO})_2]_x^8$ sind nur noch $\text{C}_5\text{H}_5\text{-NiNO}^{9,10}$ und die analogen Verbindungen des Pd¹¹ und Pt¹² beschrieben. Die vorliegende Arbeit berichtet über das in seiner Bruttozusammensetzung dem Cyclopentadienylnitrosylnickel entsprechende Cyclopentadienylnitrosylkobalt.

DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON CYCLOPENTADIENYLNITROSYLKOBALT

Leitet man bei Raumtemperatur einen NO-Strom durch eine Lösung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_2$ in Hexan, so tritt ein Farbumschlag von rot nach braun ein. Aus der Lösung scheiden sich in einer Ausbeute von 71 % schwarze Kristalle von Cyclopentadienylnitrosylkobalt aus, das, wie weiter unten gezeigt wird, dimer aufgebaut ist. Seine Bildung vollzieht sich nach folgender Gleichung:



Zur Abtrennung von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoNO}]_2$ gibt man die Hexanlösung auf eine kurze, mit SiO_2 gefüllte Chromatographiesäule. Dabei wird es ganz oben adsorbiert, während ein gelblicher Vorlauf und das nicht umgesetzte $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_2$ durch die Säule wandern. Anschließend wird $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoNO}]_2$ mit Benzol eluiert. Da es verhältnismäßig stabil gegenüber NO ist, ist es nicht nötig, die NO-Menge genau zu dosieren.

$[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoNO}]_2$ bildet schwarze Kristalle, die in aliphatischen Kohlenwasserstoffen nur mäßig, in allen anderen organischen Lösungsmitteln dagegen sehr gut löslich sind. Die tiefbraunen Lösungen zersetzen sich an der Luft unter Abscheidung eines roten Niederschlags. Im festen Zustand ist die Nitrosylverbindung längere Zeit luftstabil. Sie sublimiert bei 90–100° im Hochvakuum. Beim Erhitzen zersetzt sie sich ohne zu schmelzen unter Rotbraunfärbung.

SPEKTREN UND STRUKTUR VON $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoNO}]_2$

Das IR-Spektrum von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoNO}]_2$ in KBr zeigt im Bereich der NO-Valenzschwingungen 2 Banden bei 1585 und 1525 cm^{-1} , die brückenständigen NO-Gruppen zuzuordnen sind. Bisher sind 5 Verbindungen beschrieben worden, in denen die NO-Gruppe Brückenfunktion besitzt^{5,6,7,8}. Die beobachteten NO-Schwingungen lagen zwischen 1475 und 1525 cm^{-1} . Während im Spektrum von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{-CoNO}]_2$ die Bande bei 1525 cm^{-1} noch in diesen Bereich fällt, wird er durch die Absorption bei 1585 cm^{-1} nach oben erweitert. In Hexanlösung treten die NO-Brückenschwingungen bei 1610 und 1559 cm^{-1} auf; in Benzollösung bei 1601 und 1543 cm^{-1} . Endständige NO-Gruppen, deren Valenzschwingungen in metallorganischen Derivaten etwa zwischen 1700 und 1800 cm^{-1} liegen, sind also in $[\text{C}_5\text{H}_5\text{-CoNO}]_2$ weder im festen Zustand noch in Lösung enthalten.

Die Banden bei 3086, 1412, 1109, 1009, 996, 847, 833, 824, 818, 797 und 793 cm^{-1} treten in den Bereichen auf, in denen zentrisch an Metallatome gebundene Fünfringe absorbieren.

Im ¹H-NMR-Spektrum von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoNO}]_2$, aufgenommen in C_6D_6 , ist nur ein Signal bei τ 5.23 ppm zu beobachten (bezogen auf TMS als internen Standard). Die H-Atome aller C_5H_5 -Liganden sind also gleichwertig. Darüberhinaus läßt sich dem NMR-Spektrum entnehmen, daß $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoNO}]_2$ diamagnetisch ist.

Bei der kryoskopischen Molgewichtsbestimmung in Benzol erwies sich die Verbindung als dimer. Ihr Dipolmoment beträgt in benzolischer Lösung 1.64 ± 0.15 D.

Nach den aufgeführten Ergebnissen dürfte der Verbindung mit der Bruttozusammensetzung C_5H_5CoNO folgende Struktur mit der Molekülsymmetrie C_{2v} zukommen:

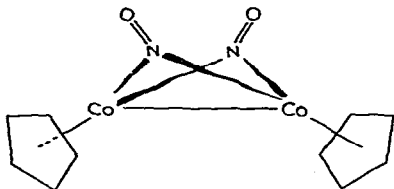


Fig. 1. Strukturvorschlag für $[C_5H_5CoNO]_2$.

Eine Struktur mit Symmetriezentrum, in der die Mittelpunkte der C_5H_5 -Liganden mit den Co-Atomen und NO-Gruppen in einer Ebene liegen würden, ist wegen des relativ hohen Dipolmoments auszuschließen. Außerdem dürfte für eine Struktur mit D_{2h} -Symmetrie nur eine NO-Valenzschwingung (B_{2u}) IR-aktiv sein; für eine Struktur mit C_{2v} -Symmetrie hingegen sind im IR-Spektrum zwei NO-Valenzschwingungen (A_1 , B_2) zu erwarten.

DISKUSSION

Nach dem Nitrosyl-Verschiebungssatz¹³ entspricht $[C_5H_5CoNO]_2$ der Verbindung $[C_5H_5NiCO]_2$, die durch Umsetzung von $Ni(C_5H_5)_2$ mit $Ni(CO)_4$ entsteht¹⁴. Die Ähnlichkeit zwischen beiden Verbindungen ist in mehrfacher Hinsicht augenfällig. So zeigt z.B. Fig. 2, daß nicht nur die Anzahl der CO- bzw. NO-Banden in beiden Verbindungen übereinstimmt, sondern auch deren Intensitäten und relative Lage zueinander. Wie erwähnt absorbieren die NO-Brücken in $[C_5H_5CoNO]_2$ bei

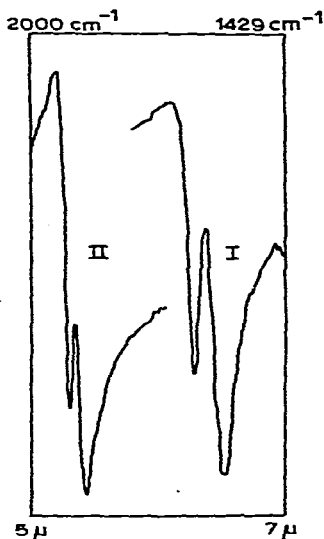


Fig. 2. CO-bzw. NO-Valenzschwingungen in $[C_5H_5CoNO]_2$ (I) und $[C_5H_5NiCO]_2$ (II), aufgenommen in KBr.

relativ hohen Wellenzahlen. Auch in $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiCO}]_2$ liegen die CO-Banden an der oberen Grenze des Brückenschwingungsbereichs. Wie die Gegenüberstellung von NO- und CO-Bereich, so unterstreicht auch der Vergleich der IR-Spektren unterhalb 7μ die Gleichartigkeit der beiden Verbindungen*. Auch für $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiCO}]_2$ war aus IR-spektroskopischen Befunden C_{2v} -Symmetrie gefordert worden¹⁵. Abweichend hingegen sind die großen Unterschiede im Dipolmoment. Für $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiCO}]_2$ wurde in Benzol kein Dipolmoment gefunden^{14,16}, während $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoNO}]_2$ im gleichen Lösungsmittel das relativ hohe Moment von 1.64 D aufweist.

Die im festen Zustand CO-Brücken enthaltenden Verbindungen $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ ^{17,18} und $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ ¹⁹ setzen sich in Lösung mit Isomeren ins Gleichgewicht, die nur noch Metall-Metall-Bindungen, jedoch keine CO-Brücken mehr besitzen. Ähnlich verhalten sich die Isonitril-Derivate von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiCO}]_2$. Während im festen $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiCNC}_6\text{H}_{11}]_2$ Isonitril-Brücken vorliegen, stellt sich in Lösung ein Gleichgewicht zwischen verbrückter und unverbrückter Form ein²⁰. Da für $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoNO}]_2$ kein Hinweis auf ein unverbrücktes Isomeres erhalten werden konnte, muß gefolgert werden, daß die Struktur mit NO-Brücken sehr begünstigt ist. Vergleicht man die große Zahl der Verbindungen mit endständigen NO-Gruppen mit den 5 Komplexen, in denen bisher NO-Brücken nachgewiesen wurden, so ist dieses Ergebnis doch recht überraschend.

Die Analogie zwischen $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiCO}]_2$ und $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoNO}]_2$ ist zwar nach dem Nitrosyl-Verschiebungssatz zu erwarten, sie ist aber dennoch bemerkenswert, denn die Übereinstimmung der Cyclopentadienyl-carbonyl-Verbindungen mit den entsprechenden Cyclopentadienyl-nitrosyl-Komplexen ist nicht so gut wie etwa die Eigenschaftsabstufungen in der Reihe $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$, $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$, $\text{MnCO}(\text{NO})_3$ vermuten lassen. Zwar entspricht $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{NO})_2]_2$ genau dem $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ ⁵. Aber schon $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{NO})_2$ ist nicht wie $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_2$ monomer sondern höher assoziiert. Für die Verbindungen $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Mn}_2(\text{NO})_3$ und $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Mn}_3(\text{NO})_4$ gibt es keine Analoga in der Carbonylchemie. Andererseits ist trotz der Vielzahl der bekannten $\text{C}_5\text{H}_5(\text{NO})\text{Mn}$ -Verbindungen das dem $[\text{C}_5\text{H}_5\text{FeCO}]_4$ ²¹ (Fig. 3) entsprechende tetramere Cyclopentadienylnitrosylmangan noch nicht dargestellt

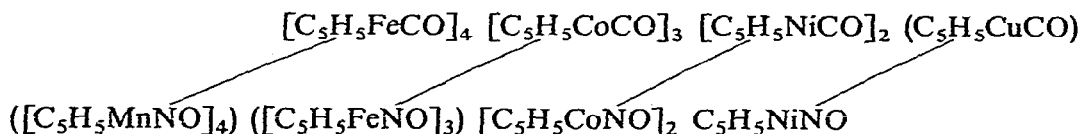


Fig. 3. System der Cyclopentadienylcarbonyl- bzw. -nitrosylmetall-Verbindungen der 3d-Elemente. Die Verbindungen in runden Klammern sind noch nicht bekannt.

worden. Der Carbonyl-Komplex $\text{C}_5\text{H}_5\text{CuCO}$, mit dem in der Nitrosyl-Reihe $\text{C}_5\text{H}_5\text{NiNO}$ isoelektronisch wäre, ist ebenfalls unbekannt. $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiCO}]_2$ und $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoNO}]_2$ sind daher bis jetzt das einzige korrespondierende Paar im System der Cyclopentadienylcarbonyl- bzw. -nitrosylmetall-Verbindungen.

Neben Untersuchungen zum komplexchemischen Verhalten von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiCO}]_2$

* Anmerkung bei der Korrektur. Die Pulverdiagramme von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiCO}]_2$ und $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoNO}]_2$ erwiesen sich ebenfalls als gleich.

$\text{CoNO}]_2$ sind zur Zeit noch Arbeiten über die Darstellung der homologen Verbindungen sowie über die Ausweitung des Systems der Cyclopentadienylnitrosylmetall-Verbindungen auf Fe und Mn im Gange.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Darstellung von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoNO}]_2$

$\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_2$ (2.08 g, 11.5 mMol) wird mit 30 ml Hexan vermischt. Unter Rühren und N_2 -Schutz leitet man bei Raumtemperatur in etwa 1 Stde. ungefähr 1 l NO ein. Die anfangs rote Lösung färbt sich dabei braun; gleichzeitig scheiden sich schwarze Kristalle ab. Man gibt die Lösung auf eine 10 cm lange, mit sauerstofffreiem SiO_2 (Merck 0.2–0.5 mm) gefüllte Säule und wäscht so lange mit Hexan aus, bis ein schwacher gelber Vorlauf und das unumgesetzte rote $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_2$ aus der Säule ausgetreten sind. Dann löst man die schwarzen Kristalle in Benzol und trägt diese Lösung auf die Säule auf. Die schwarzbraune Zone des $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoNO}]_2$ wird mit Benzol eluiert und das Lösungsmittel entfernt. Ausbeute 1.26 g (ca. 71 % d.Th.). (Gef.: C, 39.16; H, 3.29; Co, 37.74; N, 8.85; Mol.-Gew. kryoskopisch in Benzol, 309. $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Co}_2\text{N}_2\text{O}_2$ ber.: C, 38.99; H, 3.27; Co, 38.26; N, 9.09%; Mol.-Gew., 308.1.)

Infrarot-Spektrum von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoNO}]_2$

Aufgenommen mit dem Infrarot-Spektrophotometer Perkin-Elmer 21; NaCl-Prisma in KBr: 3086 vw, 1585 s, 1525 ss, br, 1412 m, 1340 w, 1256 w, br, 1109 w, 1054 w, br, 1009 m, 996 s, 900 vw, 847 m, 833 m, 824 s, 818 s, 797 s, 793 s, 775 vw, 750 ss, 730 sh cm^{-1} .

Aufgenommen mit dem Spektrophotometer Beckman IR 11 in Nujol zwischen Polyäthylenfenstern: 634 m, 565 vw, 495 w, 414 s, 345 s, 328 ss, 234 s cm^{-1} .

Massenspektrum von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoNO}]_2$

Mit dem Massenspektrometer Atlas CH4 (Ionenquelle TO4) wurden folgende für $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoNO}]_2$ charakteristische Peaks gefunden:

$[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoNO}]_2^+$	(<i>m/e</i> 308, rel. Int. 22.0)
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}_2\text{NOC}_5\text{H}_4^+$	(<i>m/e</i> 277, rel. Int. 0.15)
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}_2\text{C}_5\text{H}_4^+$	(<i>m/e</i> 247, rel. Int. 1.0)
$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}^+$	(<i>m/e</i> 189, rel. Int. 100.0)
$\text{C}_5\text{H}_4\text{Co}_2^+$	(<i>m/e</i> 182, rel. Int. 1.3)
$\text{C}_5\text{H}_5\text{CoNO}^+$	(<i>m/e</i> 154, rel. Int. 5.1)
C_2HCo_2^+	(<i>m/e</i> 143, rel. Int. 3.0)
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}^+$	(<i>m/e</i> 124, rel. Int. 22.7)
Co_2^+	(<i>m/e</i> 118, rel. Int. 3.9)
$\text{C}_3\text{H}_3\text{Co}^+$	(<i>m/e</i> 98, rel. Int. 2.9)
Co^+	(<i>m/e</i> 59, rel. Int. 4.1)

Metastabile Peaks traten auf bei:

ca. *m/e* 116 ; das entspricht dem Übergang $308 \rightarrow 189 + (\text{Co} + 2 \text{NO})$

ca. m/e 99,8; das entspricht dem Übergang $154 \rightarrow 124 + \text{NO}$

ca. m/e 81,4; das entspricht dem Übergang $189 \rightarrow 124 + \text{C}_5\text{H}_5$

DANK

Herrn Professor Dr. E. O. FISCHER bin ich für die Förderung dieser Arbeit sehr zu Dank verpflichtet. Herrn Dr. J. Müller danke ich für die Aufnahme des Massenspektrums.

LITERATUR

- 1 H. BRUNNER, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 536.
- 2 H. BRUNNER, *Chem. Ber.*, im Erscheinen.
- 3 B. F. G. JOHNSON UND J. A. MCCLEVERTY, in: *Progress in Inorganic Chemistry*, Bd. 7, Interscience, New York, 1966, S. 277.
- 4 E. O. FISCHER UND H. STRAMETZ, *J. Organometal. Chem.*, 10 (1967) 323.
- 5 R. B. KING UND M. B. BISNETTE, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 791.
- 6 T. S. PIPER UND G. WILKINSON, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 2 (1956) 38.
- 7 R. C. ELDER, F. A. COTTON UND R. A. SCHUNN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 3645.
- 8 R. B. KING, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 30.
- 9 E. O. FISCHER, O. BECKERT, W. HAFNER UND H. O. STAHL, *Z. Naturforsch.*, 10b (1955) 598.
- 10 T. S. PIPER, F. A. COTTON UND G. WILKINSON, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1 (1955) 165.
- 11 E. O. FISCHER UND A. VOGLER, *Z. Naturforsch.*, 18b (1963) 771.
- 12 E. O. FISCHER UND H. SCHUSTER-WOLDAN, *Z. Naturforsch.*, 19b (1964) 766.
- 13 F. SEEL, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 249 (1942) 308.
- 14 E. O. FISCHER UND C. PALM, *Chem. Ber.*, 91 (1958) 1725.
- 15 H. P. FRITZ UND E. PAULUS, *Z. Naturforsch.*, 18b (1963) 435.
- 16 E. O. FISCHER UND S. SCHREINER, *Chem. Ber.*, 92 (1959) 938.
- 17 R. D. FISCHER, A. VOGLER UND K. NOACK, *J. Organometal. Chem.*, 7 (1967) 135.
- 18 F. A. COTTON UND G. YAGUPSKY, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 15.
- 19 K. NOACK, *Spectrochim. Acta*, 19 (1963) 1925.
- 20 Y. YAMAMOTO UND N. HAGIHARA, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 39 (1966) 1084.
- 21 R. B. KING, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 2227.

J. Organometal. Chem., 12 (1968) 517-522