

ÜBER NITROSYL-METALL-KOMPLEXE IV*. CYCLOPENTADIENYLNITROSYLEISEN

HENRI BRUNNER

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule, München (Deutschland)
(eingegangen am 26. April 1968)

SUMMARY

In the reaction of $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ with NO at 120° in alkanes cyclopentadienylnitrosyliron is formed in 74% yield. According to the "nitrosyl shift" rule the compound should be trimeric in analogy to $(\text{C}_5\text{H}_5\text{CoCO})_3$ and $(\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCO})_3$. However, the experimental results suggest that it has a dimeric structure which must contain an iron-iron double bond.

ZUSAMMENFASSUNG

Bei der Umsetzung von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ mit NO bei 120° in Alkanen entsteht Cyclopentadienylnitrosyleisen in 74% Ausbeute. Nach dem Nitrosylverschiebungssatz sollte die Verbindung in Analogie zu $(\text{C}_5\text{H}_5\text{CoCO})_3$ und $(\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCO})_3$ trimer sein. Die experimentellen Befunde sprechen dagegen für eine dimere Struktur, die eine Eisen-Eisen-Doppelbindung enthalten muss.

EINLEITUNG

Cyclopentadienylnitrosylmetall-Derivate sind von den Elementen der Chrom-, der Mangan- und der Nickelgruppe beschrieben worden**. Vor allem Mangan bildet viele verschiedene Cyclopentadienyl-nitrosyl-Verbindungen. Von den Elementen der Eisen- und Kobaltgruppe dagegen waren bisher weder reine noch gemischte Cyclopentadienyl-nitrosyle bekannt. Nachdem uns vor kurzem die Darstellung von $(\text{C}_5\text{H}_5\text{CoNO})_2$ gelungen war², soll in dieser Arbeit über ein Cyclopentadienyl-nitrosyl-Derivat des Eisens und seine Beziehung zu anderen Nitrosylen und Carbonylen berichtet werden.

DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON CYCLOPENTADIENYLNITROSYLEISEN

Während NO bei Raumtemperatur nur langsam mit $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ unter Bildung einer rotbraunen unlöslichen Verbindung reagiert, tritt bei 120° rasche

* III. Mitteilung: siehe Ref. 2.

** Literaturzusammenfassung: siehe Ref. 1 und 2.

Umsetzung zu Cyclopentadienylnitrosyleisen ein. Als günstigstes Lösungsmittel erwies sich Octan, in dem die Nitrosyl-Verbindung in 74% Ausbeute anfällt. Formuliert man Cyclopentadienylnitrosyleisen als dimeren Komplex, so lässt sich seine Bildung in folgender Gleichung darstellen:



Als Nebenprodukte entstehen bei dieser Reaktion eine braune lösliche Verbindung in geringer Menge und ein rotbraunes in allen Lösungsmitteln unlösliches Produkt. Wie die IR-Spektren dieser noch nicht näher untersuchten Verbindungen zeigen, enthalten beide endständige NO-Gruppen. Diese Nebenprodukte scheinen jedoch nicht der Reaktion von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ mit NO zu entstammen, sondern einer Folgereaktion von Cyclopentadienylnitrosyleisen, denn sie bilden sich auch bei der Einwirkung von NO auf das reine Nitrosyl-Derivat.

Von diesen Verunreinigungen lässt sich Cyclopentadienylnitrosyleisen leicht abtrennen. Durch Auswaschen mit Hexan kann die in aliphatischen Kohlenwasserstoffen äusserst schwerlösliche Nitrosyl-Verbindung von dem löslichen braunen Komplex befreit werden. Von der unlöslichen rotbraunen Verbindung wird sie durch Extraktion mit Benzol getrennt.

Führt man die Reaktion nicht in Alkanen, sondern in siedendem Toluol oder in Xylol bei 120° durch, so entsteht Cyclopentadienylnitrosyleisen in höchstens 55% Ausbeute, während vor allem die Menge des unlöslichen Nebenprodukts zunimmt. Der Grund dafür dürfte sein, dass der in aromatischen Kohlenwasserstoffen besser lösliche Nitrosyl-Komplex in diesen Lösungsmitteln stärker mit $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ um das NO konkurriert als in Alkanen, wo er auf Grund seiner Schwerlöslichkeit der weiteren Umsetzung mit NO entzogen ist.

Cyclopentadienylnitrosyleisen bildet schwarze Kristalle, die in organischen Lösungsmitteln nur wenig löslich sind. Die Lösungen sind tiefgrün gefärbt. In der Durchsicht erscheinen sie rot. Die Benzollösung kann an sauerstofffreiem SiO_2 chromatographiert werden. Bei Luftzutritt zersetzen sich diese Lösungen jedoch sofort unter Abscheidung brauner Flocken. Im festen Zustand färbt sich Cyclopentadienylnitrosyleisen an der Luft langsam braun. Die Verbindung sublimiert bei 120–140° im Hochvakuum unter teilweiser Zersetzung. Beim Erhitzen zersetzt sie sich ohne zu schmelzen unter Bildung eines Eisenspiegels und einer geringen Menge Ferrocens.

Spektren und Messergebnisse

Im IR-Spektrum von Cyclopentadienylnitrosyleisen tritt im Bereich der NO-Valenzschwingungen nur eine breite, sehr intensive Bande bei etwa 1500 cm^{-1} auf, die folgendermassen aufgespalten ist: 1514 (sh), 1506 vs, 1498 s, 1490 vs cm^{-1} . Absorptionen in diesem Bereich sind brückenständigen NO-Gruppen zuzuordnen, wie bisher an 6 Beispielen gezeigt wurde^{1,2}. Endständige NO-Gruppen sind in dieser Verbindung nicht enthalten. Das in Toluol dargestellte Produkt zeigt zwar im IR-Spektrum 2 Banden im Bereich endständiger NO-Gruppen bei 1764 und 1712 cm^{-1} . Sie dürften jedoch Verunreinigungen zuzuschreiben sein, da sie beim Sublimieren verschwinden und in dem in Octan erhaltenen, besonders reinen Produkt nur andeutungsweise vorhanden sind. Die Banden bei 3096, 1418, 1112, 1006, 856, 839 und

822 cm^{-1} sind für zentrisch gebundene Fünfringe charakteristisch.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Cyclopentadienylnitrosyleisen konnte wegen dessen geringer Löslichkeit nur durch Speicherung aufgenommen werden. Die gesättigte Lösung in C_6D_6 zeigt 1 Signal, das gegenüber dem C_6H_6 -Signal um 170 Hz nach höheren Feldern verschoben ist*. Die Wasserstoffatome aller C_5H_5 -Liganden sind also gleichwertig. Die geringe Löslichkeit von Cyclopentadienylnitrosyleisen verhindert die genaue Bestimmung seines Molgewichts. Die erhaltenen Werte liegen zwischen denen, die für das Dimere bzw. Trimere zu erwarten sind. Bei der Aufnahme des Massenspektrums tritt der Molekülpeak bei m/e 302 auf, was der dimeren Einheit entspricht.

Cyclopentadienylnitrosyleisen erwies sich im festen Zustand bei der Messung mit der magnetischen Waage als diamagnetisch. Der beim Sublimieren an einem mit flüssigem Stickstoff gekühlten Finger abgeschreckte Dampf zeigt kein ESR-Signal, woraus zu schliessen ist, dass auch die Moleküle im Gaszustand keine ungepaarten Elektronen enthalten. Das Dipolmoment von Cyclopentadienylnitrosyleisen beträgt in Benzol 1.87 D und gleicht damit dem des $(\text{C}_5\text{H}_5\text{CoNO})_2^2$. Die Pulverdiagramme beider Substanzen besitzen jedoch keine Ähnlichkeit miteinander. Cyclopentadienylnitrosyleisen ist in Methanol ein Nichtelektrolyt. Das Mössbauerspektrum zeigt eine Quadrupolaufspaltung des 14.4 KeV angeregten Zustandes von ^{57}Fe . Dies deutet auf das Vorliegen von nur einer Sorte von Eisenatomen in nicht kubischer Umgebung hin.

DISKUSSION

Damit die Eisenatome in Cyclopentadienylnitrosyleisen Edelgaskonfiguration erreichen, ist die Ausbildung von 2 Metall-Metall-Bindungen pro Eisenatom notwendig. Das ist auf zwei verschiedene Arten möglich, in einer zweikernigen Struktur mit Eisen-Eisen-Doppelbindung (Fig. 1a) oder in einem dreikernigen Komplex (Fig. 1b). Höhere Assoziate dürften auf Grund der Messergebnisse auszuschliessen sein.

Die zweikernige Struktur kann man sich von bekannten Eisen-Verbindungen abgeleitet denken. Ersetzt man z.B. in $\text{Fe}_2(\text{CO})_9^3$ die endständigen CO-Gruppen durch C_5H_5 -Anionen und 2 der CO-Brücken durch NO^+ -Kationen, so lässt sich Schalenabsättigung für die Eisenatome dadurch erreichen, dass die eine Metall-Metall-Bindung wie in $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, die andere aber dort verläuft, wo in $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ die 3. CO-Brücke gebunden war. Metall-Metall-Mehrfachbindungen sind bereits des öfteren vorgeschlagen worden, um Diamagnetismus und Eigenschaften von metall-

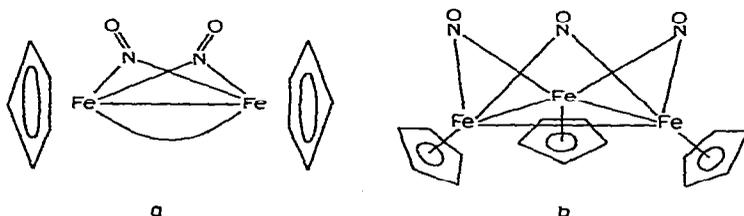


Fig. 1. Strukturmöglichkeiten für Cyclopentadienylnitrosyleisen.

* Messfrequenz 60 MHz.

organischen Verbindungen zu erklären^{4,5}. Die dreikernige Struktur würde der für $(C_5H_5CoCO)_3$ ⁶ vermuteten und der für $(C_5H_5RhCO)_3$ ^{7,8} röntgenographisch nachgewiesenen Struktur entsprechen.

Da sich $(C_5H_5CoNO)_2$ ² in Eigenschaften und Molekülaufbau eng an $(C_5H_5NiCO)_2$ ⁹ angeschlossen hatte, war nach dem Nitrosylverschiebungssatz¹⁰ zu erwarten, dass Cyclopentadienylnitrosyleisen in Analogie zu $(C_5H_5CoCO)_3$ ebenfalls trimer sein sollte. Die gegenüber dimeren Verbindungen wie $(C_5H_5CoNO)_2$, das gut löslich ist und bei relativ niedrigen Temperaturen sublimiert, wesentlich geringere Löslichkeit und Flüchtigkeit des Cyclopentadienylnitrosyleisens schien den trimeren Charakter zu bestätigen. Für die zweikernige Struktur dagegen spricht, dass im Massenspektrum nur der Molekülpeak für die dimere Einheit auftritt. Dass bei der Ionisierung im Massenspektrometer eine quantitative Aufspaltung der Trimeren in dimere und kleinere Bruchstücke erfolgt, ist unwahrscheinlich, da $(C_5H_5RhCO)_3$, das ein wesentlich höheres Molgewicht besitzt, unter den gleichen Bedingungen den Molekülpeak für die trimere Einheit ergibt⁷.

Auch das Auftreten beider Strukturen in den verschiedenen Aggregatzuständen wäre denkbar. Das ¹H-NMR-Spektrum hatte bereits darauf hingewiesen, dass der Eisen-Nitrosyl-Komplex diamagnetisch ist. Der Diamagnetismus wurde mit der magnetischen Waage auch für die Substanz im festen Zustand bestätigt. Über das magnetische Verhalten der dimeren Moleküle im Gaszustand ist damit allerdings noch keine Aussage gemacht. Es wäre durchaus möglich, dass Cyclopentadienylnitrosyleisen sowohl im festen Zustand als auch in Lösung trimer und damit diamagnetisch vorliegt und erst beim Übergang in den Gaszustand—die hohe Sublimationstemperatur stünde damit im Einklang—in dimere paramagnetische Einheiten aufbricht. Um dieses Modell zu prüfen, wurde der abgeschreckte Dampf von Cyclopentadienylnitrosyleisen im ESR-Gerät vermessen. Mit Hilfe dieser Methode konnte gezeigt werden, dass beim Erhitzen von $Co_2(CO)_8$ ¹¹ bzw. $(C_5H_5)_4Rh_2$ und $(C_5H_5)_4Ir_2$ ¹² die monomeren Radikale entstehen, die bei tiefer Temperatur nachzuweisen sind, und dass diese Radikale bei höherer Temperatur wieder dimerisieren. Im Falle des Cyclopentadienylnitrosyleisens war jedoch kein entsprechendes Signal aufzufinden. Das bedeutet, dass die laut Massenspektrum im Gaszustand vorhandenen dimeren Moleküle nicht paramagnetisch sind. Die Annahme, dass sich beim Sublimieren von Cyclopentadienylnitrosyleisen die Molekülgrösse ändert, ist also nicht erforderlich, um den Diamagnetismus im festen und gelösten Zustand zu erklären, obwohl eine derartige Veränderung der Molekülgrösse auf Grund der vorliegenden Ergebnisse nicht ausgeschlossen werden kann.

Die Metall-Stickstoff-Abstände in Nitrosyl-Komplexen sind wesentlich kürzer als die Metall-Kohlenstoff-Bindungen in Carbonyl-Verbindungen¹. Die gleiche Beziehung ist für die Abstände in NO- und CO-verbrückten Komplexen anzunehmen, obwohl von den wenigen bisher beschriebenen NO-Brücken enthaltenden Verbindungen noch keine genauen Strukturdaten vorliegen. Dass Cyclopentadienylnitrosyleisen wahrscheinlich nicht so aufgebaut ist wie die dreifach verbrückte Form des $(C_5H_5RhCO)_3$, bei der auf der einen Seite des Rhodium-Dreirings 3 symmetrische CO-Brücken die Metall-Metall-Bindungen überspannen, während auf der anderen Seite die 3 C_5H_5 -Ringe liegen⁷, dürfte wie folgt zu erklären sein: Verringert man ausgehend von $(C_5H_5RhCO)_3$ den Metall-Metall-Abstand, so nimmt die sterische Hinderung der C_5H_5 -Ringe, die alle auf einer Seite des Moleküls liegen, zu. Ein

Ausweichen in die dimeré Form würde diese sterische Hinderung aufheben; gleichzeitig sollte die gebogene Metall-Metall-Bindung bei kurzem Abstand am stabilsten sein. Möglicherweise entscheidet also allein der Abstand zwischen den Metallatomen, der sowohl von ihrer Grösse als auch von der brückenbildenden Funktion abhängt, darüber, ob die Verbindungen dimer mit Metall-Metall-Doppelbindung oder trimer mit Metall-Dreiring vorliegen.

Die aufgeführten Befunde sprechen mehr für die dimere Formulierung von Cyclopentadienylnitrosyleisen, ohne die trimere auszuschliessen. Das Strukturproblem dürfte wohl erst durch eine Röntgenstrukturanalyse endgültig zu lösen sein.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Darstellung von Cyclopentadienylnitrosyleisen

3 g (8.5 mMol) $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2^{13}$ werden mit 40 ml Octan versetzt. Bei 120° werden in diese Lösung unter Stickstoffschutz und ständigem Rühren innerhalb von etwa 3 Stdn. 1.7 l NO eingeleitet. Dabei färbt sich die rote Lösung braun; gleichzeitig scheiden sich schwarze Kristalle ab. Nach der Filtration wird der Rückstand zweimal mit je 10 ml Hexan gewaschen und anschliessend mit 60 ml Benzol extrahiert. Die benzolische Lösung wird auf 10 ml eingengt und mit 20 ml Hexan versetzt. Nach dem Abdekantieren wird getrocknet. Ausbeute 1.9 g (74% d. Th.). (Gef.: C, 39.74; H, 3.40; Fe, 37.45; N, 9.13; Mol.-Gew., mass., 302. $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Fe}_2\text{N}_2\text{O}_2$ ber.: C, 39.78; H, 3.34; Fe, 37.00; N, 9.28%; Mol.-Gew., 301.91.)

IR-Spektrum

KBr-Bereich; aufgenommen mit dem Infrarot-Spektrophotometer Perkin-Elmer 21 mit NaCl-Prisma: 3096 w, 1831 vw, 1764 vw, 1514 (sh), 1506 vs, 1498 s, 1490 vs, 1418 m, 1350 m, 1267 m (br), 1112 m, 1064 m, 1052 m, 1006 s, 921 w, 908 w, 856 s, 839 s, 822 s, 714 vs cm^{-1} .

CsBr-Bereich; aufgenommen mit dem Spektrophotometer Beckman IR 11: 585 s, 385 s, 370 vs cm^{-1} .

Massenspektrum

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

Ion	<i>m/e</i>	Rel. Int.
$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}_2(\text{NO})_2^+$	302	100
$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}_2\text{NO}^+$	272	79
$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}_2^+$	242	3
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}_2\text{O}^+$	193	143
$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}^+$	186	150
$\text{C}_5\text{H}_5\text{FeNO}^+$	151	17
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}^+$	121	98
Fe_2^+	112	7
Fe^+	56	29

Besonders intensive metastabile Peaks traten auf bei:

ca. m/e 245; das entspricht dem Übergang $302 \rightarrow 272$;

ca. m/e 137; das entspricht dem Übergang $272 \rightarrow 193$.

Optisches Spektrum

Eine 10^{-3} – 10^{-4} M Lösung von Cyclopentadienylnitrosyleisen in CH_2Cl_2 wurde mit dem Beckman DK-2-Gerät untersucht:

λ_{max} (m μ)	1007	580	459 (sh)	352	298 (sh)	249
ϵ	$7.5 \cdot 10^2$	$4.5 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^3$	$3 \cdot 10^4$	$3.5 \cdot 10^5$	$2 \cdot 10^5$

Grammsuszeptibilität

$$\chi_g = -0.32 \cdot 10^{-6} \text{ (cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}\text{)}.$$

DANK

Herrn Prof. Dr. E. O. FISCHER bin ich für die Unterstützung dieser Arbeit sehr zu Dank verpflichtet. Mein Dank gilt ferner: Herrn Dr. J. MÜLLER für die Aufnahme des Massenspektrums; Herrn D. NÖTJE für seine Hilfe bei den ESR-Experimenten; Herrn F. FRÖMMELE für die Durchführung der magnetischen Messung und Frau Dr. U. ZAHN für die Aufnahme des Mössbauerspektrums.

LITERATUR

- 1 B. F. G. JOHNSON UND J. A. MCCLEVERTY, in F. A. COTTON (Ed.), *Progress in Inorganic Chemistry*, Vol. 7, Interscience, New York, 1966, S. 277.
- 2 H. BRUNNER, *J. Organometal. Chem.*, 12 (1968) 517.
- 3 H. M. POWELL UND R. V. G. EWENS, *J. Chem. Soc.*, (1939) 286.
- 4 R. B. KING UND M. B. BISNETTE, *J. Organometal. Chem.*, 8 (1967) 287.
- 5 R. B. KING, *Chem. Commun.*, (1967) 986.
- 6 R. B. KING, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 2227.
- 7 O. S. MILLS UND E. F. PAULUS, *J. Organometal. Chem.*, 10 (1967) 331.
- 8 E. F. PAULUS, E. O. FISCHER, H. P. FRITZ UND H. SCHUSTER-WOLDAN, *J. Organometal. Chem.*, 10 (1967) P3.
- 9 E. O. FISCHER UND C. PALM, *Chem. Ber.*, 91 (1958) 1725.
- 10 F. SEEL, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 249 (1942) 308.
- 11 H. J. KELLER UND H. WAWERSIK, *Z. Naturforsch., B*, 20 (1965) 938.
- 12 E. O. FISCHER UND H. WAWERSIK, *J. Organometal. Chem.*, 5 (1966) 559.
- 13 R. B. KING, *Organometallic Synthesis*, Bd. 1, Academic Press, New York, 1965, S. 114.

J. Organometal. Chem., 14 (1968) 173–178