

ÜBER AROMATENKOMPLEXE VON METALLEN CI*. REAKTIONEN VON CYCLOPENTADIENYLCHROM-DINITROSYL- CHLORID MIT ELEKTRONENDONATOREN

ERNST OTTO FISCHER UND HELMUT STRAMETZ

Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule München (Deutschland)

(Eingegangen den 4. April 1967)

Zahlreiche Veröffentlichungen haben Reaktionswege aufgezeigt, Carbonylgruppen in π -Cyclopentadienylmetall-carbonyl-Komplexen durch andere Liganden zu ersetzen²⁻¹⁰.

Analoge Umsetzungen mit entsprechenden Nitrosylverbindungen sind dagegen bisher nicht aufgefunden worden. Es ist bekannt, daß der sehr starke Akzeptorcharakter der Nitrosylgruppe eine ungewöhnlich feste Metall-Stickstoff-Rückbindung zur Folge hat, so daß alle anderen Liganden eines derartigen Metallkomplexes bevorzugt der Substitution unterliegen. Beobachtungen an einer großen Zahl von Ruthenium-nitrosyl-Verbindungen haben dies überzeugend bestätigt¹¹.

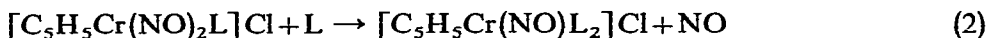
PRÄPARATIVE ERGEBNISSE

Bei der Ausdehnung früherer Untersuchungen über Substitutionsreaktionen an Cyclopentadienylmetall-carbonyl-halogeniden^{12,13} auf die Verbindung $C_5H_5Cr(NO)_2Cl$ ¹⁴⁻¹⁶ ist es uns nun überraschend gelungen, erstmals Austauschreaktionen für eine der Nitrosylgruppen zu finden**.

Die Umsetzung des Komplexes mit Donor- beziehungsweise Donor-Akzeptorliganden L läßt bevorzugt drei verschiedene Endprodukte erwarten. Vor allem ist mit einer Abdrängung des Chlors aus der 1. Koordinationssphäre nach Schema (1) zu rechnen:



Großer Überschuß des Liganden L im Reaktionsgemisch und energische Reaktionsbedingungen können dann anschließend unter Umständen auch noch einen weiteren Reaktionsschritt nach Schema (2) erlauben:



Beide Reaktionen müssen zu einem Komplex-Kation führen. Tatsächlich ergeben Umsetzungen mit Ammoniak bei den unterschiedlichsten Reaktionsbedingungen jeweils die Ionen $[C_5H_5Cr(NO)_2NH_3]^+$ und $[C_5H_5Cr(NO)(NH_3)_2]^+$, welche sich jedoch bisher noch nicht analysenrein trennen, sondern nur als Gemisch ihrer schwerlöslichen Tetraphenylborate aus wäßriger Lösung isolieren ließen. Mit

* C. Mitteilung siehe Ref. 1.

** Anmerkung bei der Korrektur: Substitution von NO durch Donorliganden wurde auch bei den Trinitrosylvanadindihalogeniden beobachtet (W. BECK und K. SCHMIDTNER, unveröffentlicht).

Hydrazin entsteht ein ähnliches schwer trennbares Substanzgemisch, wobei zusätzlich noch ein verbrücktes Produkt der Zusammensetzung $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{NO})(\text{N}_2\text{H}_4)\text{-NH}_2\text{-NH}_2\text{-(N}_2\text{H}_4)(\text{NO})\text{CrC}_5\text{H}_5]^{2+}$ aufzutreten scheint.

Verwendet man jedoch die aliphatischen Amine Piperidin und Piperazin anstelle von Ammoniak und Hydrazin, so tritt eine unerwartete Änderung des Reaktionstyps ein. Man beobachtet dann die direkte Substitution einer Nitrosylgruppe nach Schema (3):



Abtrennung und Reinigung der neutralen Reaktionsprodukte können in diesem Fall sofort durch Säulenchromatographie an Silicagel vorgenommen werden. Man erhält alsdann die Nitrosylverbindungen $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{NO})(\text{NHC}_5\text{H}_{10})\text{Cl}$ und $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{NO})\text{-Cl}]_2\text{NHC}_4\text{H}_8\text{NH}$.

Durch die Piperazinbrücke zwischen den beiden Metallatomen stellt letztere einen zweikernigen Komplex dar. Er sintert im Gegensatz zu den einkernigen neuen Verbindungen nur allmählich unter Zersetzung ohne einen Schmelzpunkt zu zeigen. Da seine geringe Löslichkeit eine Molekulargewichtsbestimmung verhindert, muß sein zweikerniger Bau vorerst aus magnetischen Daten (2 ungep. Elektronen) gefolgert werden.

Mit den wieder einzähnigen Aminen Pyridin und γ -Picolin entstehen aus $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{NO})_2\text{Cl}$ die monomeren Verbindungen $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{NO})(\text{NC}_5\text{H}_5)\text{Cl}$ und $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{NO})(\text{NC}_5\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}\gamma)\text{Cl}$. Demgegenüber setzt sich α -Picolin, wohl wegen des sterisch behindernden Einflusses der Methylgruppe in unmittelbarer Nachbarschaft des Reaktionszentrums, nicht einmal unter schärfsten Reaktionsbedingungen um.

Tri-*n*-butylphosphin und Triphenylphosphin reagieren bereitwillig zu den entsprechenden Substitutionsprodukten $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{NO})[\text{P}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3]\text{Cl}$ und $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{NO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{Cl}$. Der erstere Komplex ist der oxydationsempfindlichste der ganzen Reihe und nur schwierig kristallin zu erhalten, da die drei *n*-Butylgruppen ausgezeichnete Löslichkeit auch in unpolaren organischen Solventien bewirken.

Eine deutlich verringerte Reaktionsfähigkeit bei der Umsetzung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{NO})_2\text{Cl}$ mit Triphenylarsin zeigt sich daran, daß erst nach eintägigem Erhitzen der Komponenten in hochsiedenden Lösungsmitteln eine teilweise Umsetzung bis zu einem Gleichgewicht mit der Verbindung $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{NO})[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{Cl}$ erzwungen werden kann. Triphenylstibin reagiert schließlich nicht einmal in der Schmelze, in der nur allmähliche Zersetzung der Ausgangsverbindungen eintritt. Es gleicht somit in seinem Verhalten dem Triphenylamin, dessen Einbau als Komplexligand gleichfalls misslingt.

Mit Cyclohexylisonitril schließlich reagiert $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{NO})_2\text{Cl}$ unter Substitution erwartungsgemäß zum Komplex $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{NO})(\text{CNC}_6\text{H}_{11})\text{Cl}$.

Alle neuen Komplexe kristallisieren in Form tiefgrüner Nadeln, welche —abgesehen vom Piperazinderivat—eindeutige Schmelzpunkte aufweisen. Die Löslichkeit der einzelnen Verbindungen in organischen Solventien nimmt allgemein mit steigender Polarität des Lösungsmittels zu. Das Metallatom der Verbindungskategorie $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{NO})\text{LCl}$ muß jeweils ein Zentrum optischer Aktivität bilden. Es ist vom Cyclopentadienylring und drei weiteren unterschiedlichen Liganden umgeben, so daß in allen Fällen disymmetrische Moleküle vorliegen. Bei der Piperazinverbindung sollte darüber hinaus eine Mesoform vorkommen.

Beobachtungen während der Aufarbeitung verschiedener Reaktionsmischungen lassen im übrigen darauf schließen, daß die Substitutionen— analog denjenigen mit Ammoniak und Hydrazin— nicht nur nach Schema (3), sondern z.T. parallel dazu auch nach (1) oder (2) oder nach beiden Schemata ablaufen können. Die entsprechenden Nebenprodukte sind allerdings noch nicht isoliert worden. Darüber hinaus ist bisher ungeklärt, in welcher Form die abgespaltenen Nitrosylgruppen jeweils den Metallkomplex verlassen. Der Paramagnetismus der Substitutionsprodukte (siehe "NMR-spektroskopische Untersuchungen") weist nämlich in allen Fällen auf ein ungepaartes Elektron pro Komplexmolekül hin, was bedeutet, daß ungeladenes, gasförmiges NO ausgetreten sein sollte. Eine Gasentwicklung war jedoch während keiner der Substitutionsreaktionen festzustellen. Sie scheinen somit den schon länger bekannten Umsetzungen von Eisen-, Kobalt- und Rutheniumnitrosylhalogeniden mit Triphenylphosphin zu gleichen, welche mit Redoxreaktionen verbunden sind^{17,18}.

IR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN

Für die π -Cyclopentadienylmetall-Gruppierung in Verbindungen vom Typ $C_5H_5Cr(NO)LCI$ lassen sich nach der lokalen Symmetrie C_{5v} sieben infrarot-aktive Normalschwingungen erwarten¹⁹. Ihre Lagen sind den Spalten 1 bis 7 der Tabelle 1 zu entnehmen. Spalte 8 enthält Werte, die der jeweiligen Metall-Ring-Valenzfrequenz zugeordnet werden.

TABELLE 1

NORMALSCHWINGUNGEN DES CYCLOPENTADIENYLRINGES UND METALL-RING-VALENZSCHWINGUNG IN VERBINDUNGEN VOM TYP $C_5H_5Cr(NO)LCI$

Die Normalschwingungen des Ringes (Spalte 1–7) wurden aufgenommen mit Infrarot-Spektrophotometer Perkin-Elmer 21 und NaCl-Prisma in KBr, die Metall-Ring-Valenzschwingung (Spalte 8) mit Spektrophotometer Beckman IR 11 in Nujol zwischen Polyäthylenfenstern (in cm^{-1}).

Ligand L	1	2	3	4	5	6	7	8
Stickoxid	3085	2930	1430		1010	870	833	391
Piperidin	3096	2933	1443	1112	1005	830	810	380
Piperazin	3086		1447	1122	1009	840	820	384
Pyridin	3058		1439	1120	1007	835	819	386
γ -Picolin	3077		1447	1119	1010	840	813	386
Tri-n-butylphosphin	3086	1924	1429		1009	850	820	386
Triphenylphosphin	3033		1435	1117	1005	831	815	386
Triphenylarsin	3021		1433	1116	1014	831	815	386
Cyclohexylisonitril	3077	1924	1427	1124	1014	840	820	386

Die $\nu(NO)$ -Valenzfrequenzen benzolischer Lösungen der einzelnen Komplexe gibt Tabelle 2. Die Piperazinverbindung mußte wegen ihrer Schwerlöslichkeit allerdings in Dimethylsulfoxid vermessen werden. Wie vergleichende Messungen an anderen Komplexen gezeigt haben, kann hierbei durch Lösungsmiteleinflüsse beim Übergang von unpolaren zu stark polaren Solventien in der Tat eine Frequenzverschiebung der beobachteten Größenordnung auftreten²⁰. Schließlich enthält

Tabelle 2 auch noch die $\nu(\text{Cr}-\text{Cl})$ -Valenzschwingungen der Komplexverbindungen, aufgenommen in Nujol zwischen Polyäthylenfenstern.

TABELLE 2

NO- UND Cr-Cl-VALENZSCHWINGUNGSFREQUENZEN IN VERBINDUNGEN DES TYPUS $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{NO})\text{LCI}$
Mit Infrarot-Spektrophotometer Perkin-Elmer 21 und NaCl-Prisma in Benzol bzw. mit Spektrophotometer Beckman IR 1i in Nujol aufgenommen (in cm^{-1}).

Ligand L	$\nu(\text{NO})$	$\nu(\text{Cr}-\text{Cl})$
Piperidin	1667	313
Piperazin	1637 ^a	312
Stickoxid	1805, 1706	304
Pyridin	1669	294
γ -Picolin	1669	291
Tri-n-butylphosphin	1663	297
Triphenylphosphin	1672	298
Triphenylarsin	1675	299
Cyclohexylisonitril	1684	296

^a Aufgenommen in Dimethylsulfoxid.

Voraussetzungen für eine Interpretation von NO-Valenzschwingungen sind schon mehrfach behandelt worden²¹⁻²³. Danach hängt beim Ersatz einer Nitrosylgruppe in $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{NO})_2\text{Cl}$ durch den Liganden L die Frequenzverschiebung für die verbleibende zweite davon ab, wie groß das Donor/Akzeptor-Wechselwirkungsverhältnis des neuen Substituenten im Vergleich zur ausgetretenen NO-Gruppe ist. Da die Nitrosylgruppe schwachen Donor- mit starkem Akzeptorcharakter vereint, ist bei den Substitutionsprodukten eine Verkleinerung dieses Wechselwirkungsverhältnisses für den verbleibenden NO-Liganden zu erwarten.

Tatsächlich sinkt die $\nu(\text{NO})$ -Frequenz jeweils nach niedrigeren Wellenzahlen ab (Tabelle 2), und zwar noch am geringsten im Cyclohexylisonitril-Komplex, was dem ausgeprägten Akzeptorcharakter der NC-Gruppierung zuzuschreiben ist. Außerdem beobachtet man hier ein Ansteigen der NC-Valenzfrequenz von 2123 cm^{-1} im freien Cyclohexylisonitril auf 2200 cm^{-1} (in Benzol) im gebundenen Zustand.

Da sich die $\nu(\text{NO})$ -Frequenzen der restlichen Komplexe wenig voneinander unterscheiden, kann man darüber hinaus nur qualitativ folgern, daß ihre Liganden L gute Elektronendonormoleküle darstellen. Die $\nu(\text{Cr}-\text{Cl})$ -Frequenz dagegen bringt die am Metall herrschende Elektronendichte viel eindeutiger zum Ausdruck. In der Piperidin- und Piperazinverbindung hat sie der Ausgangsverbindung $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{NO})_2\text{Cl}$ gegenüber einen deutlich höheren Wert angenommen. Dies beweist, daß es mangels anderer Rückbindungsmöglichkeiten zu einer Verstärkung der Cr-Cl-Bindung gekommen ist.

Bei den übrigen Liganden drückt die geringere Cr-Cl-Valenzschwingungsfrequenz die Ausbildung einer Rückbindung zwischen Zentralmetall und Liganden L aus. Genauere Vergleiche verbieten sich aber auch in diesem Fall, weil sie induktive Effekte mitberücksichtigen müßten²⁴. Bemerkenswert bleibt schließlich, daß die Stärke der Metall-Ring-Bindung in den meisten Fällen überhaupt nicht beeinflußt wird.

NMR-SPEKTROSKOPIE

NMR-Messungen an den paramagnetischen Verbindungen vom Typ $C_5H_5Cr(NO) \cdot LCl$ erlauben nur die Bestimmung der magnetischen Suszeptibilitäten und Momente²⁵. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 3 verzeichnet.

TABELLE 3

MAGNETISCHE EIGENSCHAFTEN DER VERBINDUNGEN $C_5H_5Cr(NO)LCl$
 Mit NMR-Spektrometer VARIAN A 60 bei 60 MHz und 308.2°K in Aceton aufgenommen.

Verbindung	χ_{Gramm} ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	χ_{Mol} ($cm^3 \cdot Mol^{-1}$)	Magn. Moment (B.M.)
$C_5H_5Cr(NO)(NHC_5H_{10})Cl$	$4.54 \cdot 10^{-6}$	$1.21 \cdot 10^{-3}$	1.73
$[C_5H_5Cr(NO)Cl]_2 \cdot NHC_4H_8NH$	$6.93 \cdot 10^{-6}$	$3.13 \cdot 10^{-3}$	2.79
$C_5H_5Cr(NO)(NC_5H_5)Cl$	$4.87 \cdot 10^{-6}$	$1.27 \cdot 10^{-3}$	1.78
$C_5H_5Cr(NO)(NC_5H_4CH_3-\gamma)Cl$	$4.72 \cdot 10^{-6}$	$1.29 \cdot 10^{-3}$	1.80
$C_5H_5Cr(NO)[P(n-C_4H_9)_3]Cl$	$3.49 \cdot 10^{-6}$	$1.34 \cdot 10^{-3}$	1.83
$C_5H_5Cr(NO)[P(C_6H_5)_3]Cl$	$3.10 \cdot 10^{-6}$	$1.38 \cdot 10^{-3}$	1.86
$C_5H_5Cr(NO)[As(C_6H_5)_3]Cl$	$2.70 \cdot 10^{-6}$	$1.32 \cdot 10^{-3}$	1.81
$C_5H_5Cr(NO)(CNC_6H_{11})Cl$	$3.61 \cdot 10^{-6}$	$1.06 \cdot 10^{-3}$	1.62

Mit einer einzigen Ausnahme sprechen die magnetischen Momente der Komplexe für das Vorliegen eines ungepaarten Elektrons pro Molekül (theor. 1.73 B.M.). Bei dieser, der Piperazinverbindung, ist zufolge dem wesentlich höheren, zwei ungepaarten Elektronen (theor. 2.83 B.M.) entsprechenden Paramagnetismus anstelle der nicht durchführbaren Molgewichtsbestimmung plausibel auf eine zweikernige Struktur mit einer μ -Piperazinobrücke zu schließen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Ausgangsverbindung $C_5H_5Cr(NO)_2Cl$ wird nach einem gegenüber dem ursprünglichen¹⁴ modifizierten Verfahren¹⁵ mit besseren Ausbeuten dargestellt. Der anfallende gelbgrüne Komplex wird anschließend noch mittels Säulen-Adsorptionschromatographie an sauerstofffreiem Kieselgel (MERCK 0.2–0.5 mm)—es findet auch bei den Vorschriften (1)–(8) Verwendung—mit wasserfreiem Aceton als Lösungsmittel gereinigt. Ockerfarbene, glänzende Blättchen vom Schmp. 145–146°.

 (1) $C_5H_5Cr(NO)(NHC_5H_{10})Cl$

Unter Stickstoff gibt man 212 mg (1 mMol) $C_5H_5Cr(NO)_2Cl$ zu 30 ml (25.8 g; 0.3 Mol) Piperidin und rührt 3 Stdn. bei Raumtemperatur. Dann wird zunächst überschüssiges Piperidin am Hochvakuum in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Vorlage umkondensiert. Aufnehmen des Rückstands in Aceton mit anschließender Säulen-Adsorptionschromatographie an Silicagel und anschließende Umkristallisation aus Aceton führen zum gereinigten Reaktionsprodukt. Die tief grünen Kristalle werden auf einer G3-Fritte von der Mutterlauge abgetrennt, mit Benzol/Pentan-Gemisch gewaschen und 4–5 Stdn. im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute 63 mg (ca. 24% d.Th.). Schmp. 176–177°. (Gef.: C, 45.17; H, 6.09; Cl, 13.30; Cr, 19.42; N, 10.42; O, 5.90; Mol.-Gew. osmometrisch in Benzol, 274. $C_{10}H_{16}ClCrN_2O$ ber.:

C, 45.03; H, 5.67; Cl, 13.29; Cr, 19.50; N, 10.50; O, 6.0%; Mol.-Gew., 267.7.)

(2) $[C_5H_5Cr(NO)Cl]_2NHC_4H_8NH$

Man erhitzt 212 mg (1 mMol) $C_5H_5Cr(NO)_2Cl$ mit 345 mg (64 mMol) Piperazin in 30 ml stickstoffgesättigtem Benzol 5 Stdn. zum Sieden. Nach Abkühlen der Lösung und Entfernen des Benzols im Wasserstrahlvakuum läßt sich der Rückstand in 5 ml Dimethylformamid größtenteils lösen und der Säulenchromatographie an Kieselgel unterwerfen. Zusatz von Aceton zum auf 10 ml eingeeengten Eluat bringt die analysenreine Verbindung in der Kälte zum Ausfallen. Man filtriert ab und trocknet das erhaltene Kristallpulver 4–5 Stdn. im Hochvakuum. Ausbeute 41 mg (ca. 9% d.Th.). Zersetzung ab 120°. (Gef.: C, 37.75; H, 4.48; Cl, 15.00; Cr, 22.91; N, 12.40; O, 7.80. $C_{14}H_{20}Cl_2Cr_2N_4O_2$ ber.: C, 37.27; H, 4.47; Cl, 15.71; Cr, 23.05; N, 12.42; O, 7.09%.)

(3) $C_5H_5Cr(NO)(NC_5H_5)Cl$

Man löst 212 mg (1 mMol) $C_5H_5Cr(NO)_2Cl$ in 30 ml (29.4 g; 0.37 Mol) Pyridin und erhitzt 5 Stdn. auf 100°. Es entsteht ein grünes Reaktionsprodukt, welches wie unter (1) beschrieben aufgearbeitet wird. Ausbeute 62 mg (ca. 24% d.Th.). Schmp. 151–152°. (Gef.: C, 46.03; H, 3.94; Cl, 13.30; Cr, 19.96; N, 10.29; O, 6.20; Mol.-Gew. osmometrisch in Chloroform, 264. $C_{10}H_{10}ClCrN_2O$ ber.: C, 45.90; H, 3.85; Cl, 13.55; Cr, 19.88; N, 10.71; O, 6.11%; Mol.-Gew., 261.7.)

(4) $C_5H_5Cr(NO)(NC_5H_4CH_3-\gamma)Cl$

Man löst 212 mg (1 mMol) $C_5H_5Cr(NO)_2Cl$ in 30 ml (28.8 g; 0.31 Mol) γ -Picolin und erhitzt 5 Stdn. auf 100°. Das entstehende Reaktionsprodukt wird wie unter (1) aufgearbeitet. Ausbeute 55 mg (20% d.Th.). Schmp. 191–192°. (Gef.: C, 47.99; H, 4.46; Cl, 13.60; Cr, 18.70; N, 9.76; O, 6.20; Mol.-Gew. osmometrisch in Benzol, 288. $C_{11}H_{12}ClCrN_2O$ ber.: C, 47.92; H, 4.39; Cl, 12.86; Cr, 18.86; N, 10.16; O, 5.80%; Mol.-Gew., 275.7.)

(5) $C_5H_5Cr(NO)[P(C_4H_9)_3]Cl$

Zu 212 mg (1 mMol) $C_5H_5Cr(NO)_2Cl$ in 30 ml Benzol als Lösungsmittel gibt man 5 ml (ca. 4 g; ca. 20 mMol) Tri-n-butylphosphin und rührt 4 Stdn. bei Raumtemperatur. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Wasserstrahlvakuum wird mittels Adsorptionschromatographie an Kieselgel (Lösungsmittelgemisch Benzol/Aceton im Verhältnis 2 : 1) in einer etwa 1.5 m langen Säule (\varnothing 18 mm) überschüssiges Tri-n-butylphosphin abgetrennt. Umkristallisieren aus ganz wenig Diäthyläther führt unter längerer guter Kühlung allmählich zu Kristallen, die nach ihrer Isolierung von der Mutterlauge auf einer G3-Fritte 4–5 Stdn. im Hochvakuum zu trocknen sind. Ausbeute 24 mg (6% d.Th.). Schmp. 95–96°. (Gef.: C, 53.23; H, 8.41; Cl, 9.50; Cr, 13.53; N, 3.62; O, 4.10; P, 8.00; Mol.-Gew. osmometrisch in Chloroform, 378. $C_{17}H_{32}ClCrNOP$ ber.: C, 53.05; H, 8.38; Cl, 9.21; Cr, 13.51; N, 3.64; O, 4.16; P, 8.05%; Mol.-Gew., 384.9.)

(6) $C_5H_5Cr(NO)[P(C_6H_5)_3]Cl$

Man erhitzt 212 mg (1 mMol) $C_5H_5Cr(NO)_2Cl$ und 1.05 g (4 mMol) Triphenylphosphin 12 Stdn. in siedendem Benzol. Durch mehrmalige Extraktion mit 2 N

Salzsäure läßt sich die erkaltete Reaktionslösung anschließend von überschüssigem Triphenylphosphin befreien. Ausschütteln mit Hydrogencarbonatlösung und Wasser ergibt zuletzt eine neutrale Benzolphase, die mit Calciumchlorid getrocknet und im Wasserstrahlvakuum auf 20 ml eingengt wird. Auf Zusatz von 50 ml Pentan fällt ein Rohprodukt aus, welches man in 5 ml Aceton löst und an einer Säule mit Kieselgel chromatographiert. Es entwickelt sich eine breite grüne Zone, aus deren Eluat schließlich durch mehrmalige Umkristallisation in Äthanol und 4–5 stündiges Trocknen im Hochvakuum das Endprodukt erhalten wird. Ausbeute 51 mg (11.5% d.Th.). Schmp. 151–152°. (Gef.: C, 61.89; H, 4.63; Cl, 7.90; Cr, 11.42; N, 3.14; O, 3.80; P, 6.80; Mol.-Gew. osmometrisch in Benzol, 456. $C_{23}H_{20}ClCrNOP$ ber.: C, 62.10; H, 4.53; Cl, 7.97; Cr, 11.69; N, 3.15; O, 3.60; P, 6.96%; Mol.-Gew., 444.9.)

(7) $C_5H_5Cr(NO)[As(C_6H_5)_3]Cl$

Man erhitzt eine Lösung von 212 mg (1 mMol) $C_5H_5Cr(NO)_2Cl$ und 1.23 g (4 mMol) Triphenylarsin etwa 16 Stdn. zum Sieden. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels bei 100° im Ölpumpenvakuum ist überschüssiges Triphenylarsin im Rückstand durch vorsichtiges Zugeben von ca. 3 ml Diäthyläther größtenteils zu lösen. Nach dem Abdekantieren dieses ätherisches Extrakts bleibt ein zähes Öl zurück, welches in wenig Aceton aufgenommen und in einer etwa 2 m langen (\varnothing 12 mm) mit Kieselgel gefüllten Säule der Adsorptionschromatographie unterworfen wird. Dem Vorlauf, welcher aus restlichem Triphenylarsin besteht, folgt eine zweite, dunkle Zone. Ihre erste Hälfte enthält die gesuchte Substanz, welche rechtzeitig von unveränderter Ausgangsverbindung in der zweiten Hälfte abgetrennt werden muß. Unter Umständen ist die Chromatographie auch zu wiederholen. Auf ca. 10 ml eingengt und bis zur leichten Trübung mit Pentan versetzt, scheidet das Eluat in der Kälte ein kristallisiertes Rohprodukt ab. Seine weitere Reinigung erfolgt durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Diäthyläther und abschließende 4–5 stündige Trocknung im Hochvakuum. Ausbeute 36 mg (ca. 7% d.Th.). Schmp. 129–130°. (Gef.: C, 56.47; H, 4.31; Cl, 7.30; Cr, 11.07; N, 2.78; O, 2.70; Mol.-Gew. osmometrisch in Benzol, 472. $C_{23}H_{20}AsClCrNO$ ber.: C, 56.52; H, 4.12; Cl, 7.25; Cr, 10.64; N, 2.87; O, 3.27%; Mol.-Gew., 488.8.)

(8) $C_5H_5Cr(NO)(CNC_6H_{11})Cl$

Zu 212 mg (1 mMol) $C_5H_5Cr(NO)_2Cl$ in 20 ml Benzol gibt man 0.5 ml (490 mg; 4.5 mMol) Cyclohexylisonitril und hält die Mischung 5 Stdn. am Sieden. Ist das Lösungsmittel nach dem Erkalten am Wasserstrahlvakuum entfernt und das zurückgebliebene Öl in Methanol aufgenommen, so entwickelt sich bei der Säulenchromatographie der Lösung an Kieselgel eine grüne Zone. Ihr Eluat wird auf ca. 15 ml eingengt, mit 10 ml Diäthyläther versetzt und gut gekühlt, bis Kristallisation eingetreten ist. Die ausgefallenen Kristalle wäscht man auf einer G3-Fritte mit wenig Diäthyläther und trocknet sie etwa 5 Stdn. im Hochvakuum. Ausbeute 43 mg (ca. 15% d.Th.). Schmp. 151–152°. (Gef.: C, 49.55; H, 5.69; Cl, 12.10; Cr, 17.98; N, 9.65; O, 6.00; Mol.-Gew. osmometrisch in Chloroform, 297. $C_{12}H_{16}ClCrN_2O$ ber.: C, 49.40; H, 5.53; Cl, 12.83; Cr, 17.83; N, 9.60; O, 5.48%; Mol.-Gew., 291.8.)

DANK

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie der Badischen

Anilin- und Sodafabrik AG, Ludwigshafen/Rh., für wertvolle Sachbeihilfen zur Durchführung dieser Untersuchungen. Herrn Dozent Dr. H. P. Fritz sind wir für wertvolle Diskussionen besonders verbunden.

ZUSAMMENFASSUNG

Verschiedene starke Elektronendonorenverbindungen L (Piperidin, Piperazin, Pyridin, γ -Picolin, Tri-n-butylphosphin, Triphenylphosphin, Triphenylarsin, Cyclohexylisonitril) setzen sich mit dem Nitrosylkomplex $C_5H_5Cr(NO)_2Cl$ um. Unter Substitution einer Nitrosylgruppe entstehen dabei Verbindungen vom Typ $C_5H_5Cr(NO)Cl$, die IR- und NMR-spektroskopisch untersucht worden sind.

SUMMARY

A range of strong electron donor compounds L (L = piperidine, piperazine, pyridine, γ -picoline, tri-n-butylphosphine, triphenylphosphine, triphenylarsine, cyclohexyl isonitrile) react with the nitrosyl complex $C_5H_5Cr(NO)_2Cl$. The reaction proceeds by substitution of a nitrosyl group to give complexes of the type $C_5H_5Cr(NO)Cl$. The infrared and n.m.r. spectra of these complexes are reported.

LITERATUR

- 1 B. DEUBZER, E. O. FISCHER, H. P. FRITZ, C. G. KREITER, N. KRIEBITZSCH, H. D. SIMMONS UND B. R. WILLEFORD, *Chem. Ber.*, im Erscheinen.
- 2 E. O. FISCHER UND H. P. KÖGLER, *Z. Naturforsch.*, 15b (1960) 676.
- 3 E. O. FISCHER, H. P. KÖGLER UND P. KUZEL, *Chem. Ber.*, 93 (1960) 3006.
- 4 R. B. KING, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 936.
- 5 K. K. JOSHI, P. L. PAUSON UND W. H. STUBBS, *J. Organometal. Chem.*, 1 (1963) 51.
- 6 R. G. HAYTER, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 1031.
- 7 R. S. NYHOLM, S. S. SANDHU UND M. H. B. STIDDARD, *J. Chem. Soc.*, (1963) 5916.
- 8 W. STROHMEIER, *Angew. Chem.*, 76 (1964) 873.
- 9 E. O. FISCHER UND M. HERBERHOLD, in, *Essays in Coordination Chemistry*, Exper. Suppl. IX, Birkhäuser Verlag, Basel, 1964, S. 259.
- 10 R. J. HAINES, R. S. NYHOLM UND M. H. B. STIDDARD, *J. Chem. Soc.*, A, (1967) 94.
- 11 B. F. G. JOHNSON, J. A. MCCLEVERTY, *Nitric Oxide Compounds of Transition Metals*, in, *Progress in Inorganic Chemistry*, Bd. 7, Interscience Publishers Inc. New York, 1966, S. 277.
- 12 E. O. FISCHER UND E. MOSER, *J. Organometal. Chem.*, 2 (1964) 230.
- 13 E. O. FISCHER UND E. MOSER, *J. Organometal. Chem.*, 5 (1966) 63.
- 14 T. S. PIPER UND G. WILKINSON, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 2 (1956) 38.
- 15 E. O. FISCHER UND P. KUZEL, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 317 (1962) 226.
- 16 O. L. CARTER, A. T. MCPHAIL UND G. A. SIM, *Chem. Commun.*, (1966) 49, *J. Chem. Soc.*, A, (1966) 1095.
- 17 W. HIEBER UND K. HEINICKE, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 316 (1962) 305, 321.
- 18 W. HIEBER UND D. v. PIGENOT, *Chem. Ber.*, 89 (1965) 610.
- 19 H. P. FRITZ, Habilitationsschrift, Universität München, 1962.
- 20 W. BECK UND K. LOTTES, *Z. Naturforsch.*, 19b (1964) 987.
- 21 J. LEWIS, R. J. IRVING UND G. WILKINSON, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 7 (1958) 32.
- 22 W. P. GRIFFITH, J. LEWIS UND G. WILKINSON, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 7 (1958) 38.
- 23 W. BECK UND K. LOTTES, *Chem. Ber.*, 98 (1965) 2657.
- 24 D. A. ADAMS, J. CHATT, J. GERRATT UND A. D. WESTLAND, *J. Chem. Soc.*, (1964) 734.
- 25 H. P. FRITZ UND K.-E. SCHWARZHANS, *J. Organometal. Chem.*, 1 (1964) 208.