

Journal of Organometallic Chemistry, 169 (1979) 25–37
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

ELEKTRONENSTOSSINDUZIERTER ZERFALL VON CYCLOPENTADIENYL-NITROSYL-CHROM-KOMPLEXEN

JÖRN MÜLLER*, FRERK LÜDEMANN und STEFAN SCHMITT

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin,
 Strasse des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 27. September 1978)

Summary

The low- and high-resolution mass spectra of $\text{CpCr}(\text{NO})_2\text{Cl}$ (Cp = cyclopentadienyl) and of $\text{Cp}_2\text{Cr}_2(\text{NO})_2(\mu\text{-NO})(\mu\text{-X})$ compounds with $\text{X} = \text{NO}$, NH_2 , NHCH_3 , $\text{N}(\text{OH})\text{-}t\text{-C}_4\text{H}_9$, $\text{N}=\text{CH}_2$, and $\text{N}=\text{CH-}n\text{-C}_3\text{H}_7$ have been measured; complete fragmentation diagrams have been obtained by detection of metastable decompositions using a linked scan technique. The degradation of the dinuclear complexes is essentially determined by the bridging ligand X. The numerous rearrangements are partially characterized by transfer of the nitrosyl nitrogen onto other ligands with formation of Cr—O bonds.

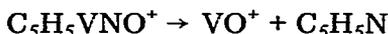
Zusammenfassung

Die nieder- und hochaufgelösten Massenspektren von $\text{CpCr}(\text{NO})_2\text{Cl}$ (Cp = Cyclopentadienyl) und von $\text{Cp}_2\text{Cr}_2(\text{NO})_2(\mu\text{-NO})(\mu\text{-X})$ -Verbindungen mit $\text{X} = \text{NO}$, NH_2 , NHCH_3 , $\text{N}(\text{OH})\text{-}t\text{-C}_4\text{H}_9$, $\text{N}=\text{CH}_2$ und $\text{N}=\text{CH-}n\text{-C}_3\text{H}_7$ wurden aufgenommen; über den Nachweis metastabiler Zerfälle mit einer "linked scan"-Technik wurden vollständige Fragmentierungsdiagramme erhalten. Der Abbau der zweikernigen Komplexe wird wesentlich durch den Brückenliganden X bestimmt. Die zahlreichen Umlagerungen sind teilweise charakterisiert durch Übertragung des Nitrosylstickstoffs auf andere Liganden unter Bildung von Cr—O Bindungen.

Einleitung

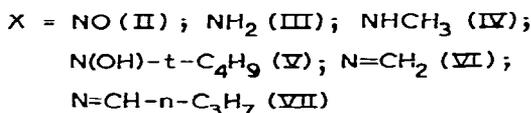
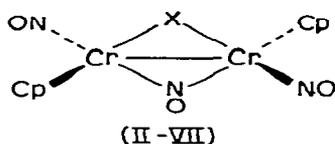
Die häufig zitierte Verwandtschaft von Carbonyl- und Nitrosylmetall-Komplexen äussert sich auch in Analogien, die beim elektronenstossinduzierten Zerfall der Verbindungen im Massenspektrometer bestehen. Als starke π -Akzeptoren werden CO- und NO-Liganden, bedingt durch den Einfluss der vorwie-

gend am Metallatom lokalisierten positiven Ionenladung, bevorzugt eliminiert, bevor andere Metall—Ligand-Spaltungen einsetzen [1]. Einige Nitrosylkomplexe zeigen allerdings eine Besonderheit, für die bei Carbonylen bislang kein Gegenstück existiert, nämlich einen ungewöhnlichen Typ von Umlagerungen. Diese bestehen in der Übertragung des N-Atoms einer NO-Gruppe auf einen weiteren Liganden bei gleichzeitiger Ausbildung einer Metall—Sauerstoff-Bindung. Erste Beispiele für derartige Prozesse fanden wir bei einigen Cyclopentadienyl-nitrosyl-metall-Komplexen, etwa in Gestalt der folgenden Reaktionen [2,3]:



Für das eliminierte Neutalmolekül $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ kommen als Strukturalternativen Cyclopentadienylnitren oder Pyridin in Betracht. Die Umlagerungen setzen als einleitenden Schritt eine Umorientierung des Nitrosylliganden am Metallatom voraus. Die $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ -Eliminierungen wurden von uns bislang nur ausgehend von Ionen gerader Elektronenzahl beobachtet; so zeigt das ungeradzahlige Ion $\text{C}_5\text{H}_5\text{CrNO}^+$ im Gegensatz zum geradzahligen $\text{C}_5\text{H}_5\text{VNO}^+$ diese Umlagerung nicht.

Um weitere Aufschlüsse über den elektronenstossinduzierten Zerfall von Nitrosylkomplexen zu gewinnen, untersuchten wir nun neben einkernigen $\text{CpCr}(\text{NO})_2\text{Cl}$ (I) ($\text{Cp} = \eta\text{-C}_5\text{H}_5$) die zweikernigen Verbindungen (II—VII).



Während I [4], II [5] und III [6] seit längerem bekannt und auch röntgenbeugungsanalytisch charakterisiert sind [7—9], wurden die Komplexe IV—VII erst von uns durch Carbanionen-Addition an II synthetisiert [10].

Experimentelles

Die Massenspektren wurden mit einem Varian-MAT-311A-Gerät (inverse Nier-Johnson-Geometrie) unter Verwendung einer EI/FI/FD-Ionenquelle im EI-Betrieb unter folgenden Bedingungen aufgenommen: Elektronenenergie 70 eV; Emissionsstrom 1.2 mA; Temperatur der Ionenquelle 200—230°C; Ionen-Beschleunigungsspannung 3 kV; direkte Probenverdampfung innerhalb der Quelle.

Die in den Tabellen angegebenen Ionenintensitäten sind auf ^{52}Cr bezogen und wurden, soweit erforderlich, im Hinblick auf Isotopenbeiträge von Nachbarionen korrigiert. Die elementare Zusammensetzung der Ionen wurde unter hochauflösenden Bedingungen durch "peak-matching" bestimmt. Die Aufstellung der Fragmentierungsdiagramme erfolgte anhand der beobachteten metastabilen Zerfälle im 1. feldfreien Raum; die betreffenden MI-Spektren wurden mit-

TABELLE 1

MASSENSPEKTRUM VON CHLORO-CYCLOPENTADIENYL-DINITROSYL-CHROM (I)

m/e	Ion	I_{rel}	m/e	Ion	I_{rel}
52	Cr^+	23	125, 127	$C_3H_2CrCl^+$	0.6
77	CrC_2H^+	0.7	126, 128	$C_3H_3CrCl^+$	1.1
87, 89	$CrCl^+$	19	147	$CpCrNO^+$	1.7
90	$CrC_3H_2^+$	3.1	152, 154	$CpCrCl^+$	100
115	$C_5H_3Cr^+$	0.5	177	$CpCr(NO)_2^+$	2.7
116	$C_5H_4Cr^+$	3.0	182, 184	$CpCr(NO)Cl^+$	32
117	$CpCr^+$	11	212, 214	$CpCr(NO)_2Cl^+$	25

auch auf einen weiteren NO-Liganden erfolgen kann, wie aus den beiden N_2O -Eliminierungen in Schema 2 ersichtlich ist. Diese Fragmentierungsweise ist zuvor bei Nitrosylkomplexen nicht beschrieben worden. Die gebildeten Ionen bei m/e 280 und 250 treten allerdings nur in geringer Intensität auf.

Im Spektrum von II überwiegen zweikernige Ionen. Interessanterweise treten jedoch Fragmente wie $Cp_2Cr_2^+$, $CpCr_2^+$ und Cr_2^+ nicht auf, wohl aber Ionen wie $Cp_2Cr_2NO^+$, $CpCr_2NO^+$, $Cp_2Cr_2O^+$ und $CpCr_2O^+$. Dieser Umstand lässt sich nur durch die Annahme erklären, dass in letzteren die NO- bzw. O-Liganden Brückenpositionen besetzen, womit zugleich ein wichtiges Strukturmerkmal der zweikernigen Ionen festgelegt ist. Der wesentliche Einfluss, den die Exis-

Schema 2. Fragmentierung von II

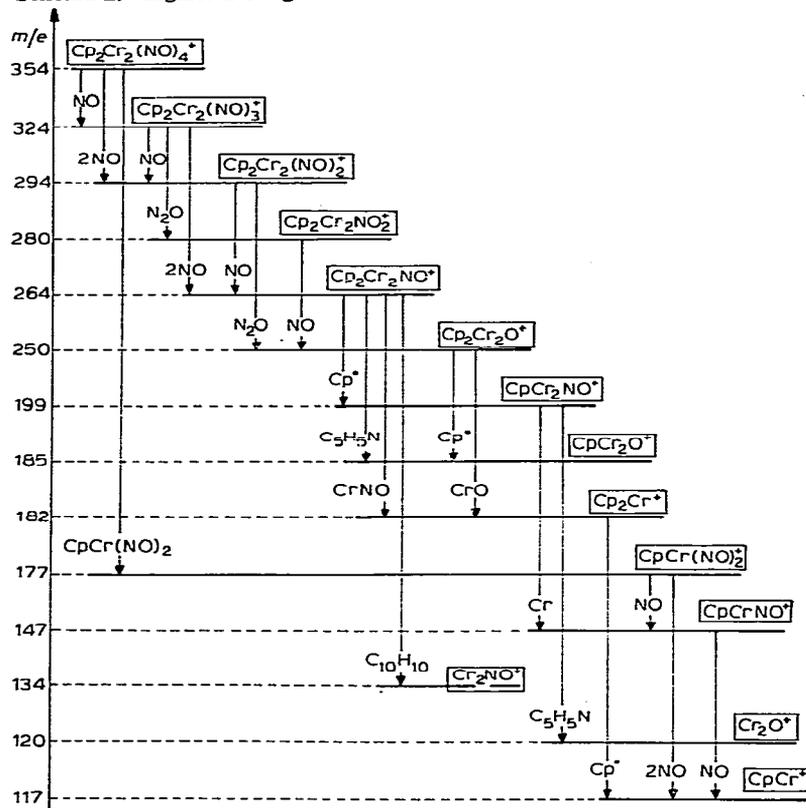


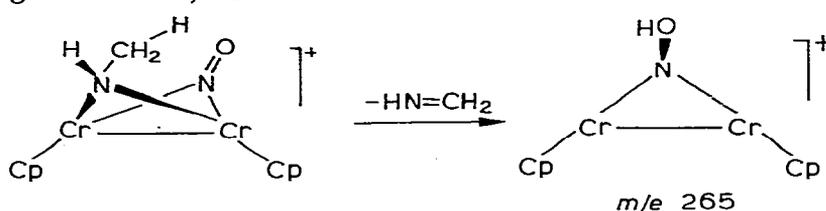
TABELLE 2

MASSENSPEKTRUM VON BIS(CYCLOPENTADIENYL-NITROSYL- μ -NITROSYL-CHROM) (II)

<i>m/e</i>	Ion	<i>I</i> _{rel}	<i>m/e</i>	Ion	<i>I</i> _{rel}
52	Cr ⁺	81	182	Cp ₂ Cr ⁺	16
77	CrC ₂ H ⁺	1.1	185	CpCr ₂ O ⁺	100
90	CrC ₃ H ₂ ⁺	2.2	199	CpCr ₂ NO ⁺	10
104	Cr ₂ ⁺	1.9	250	Cp ₂ Cr ₂ O ⁺	3.3
117	CpCr ⁺	29	264	Cp ₂ Cr ₂ NO ⁺	87
120	Cr ₂ O ⁺	46	280	Cp ₂ Cr ₂ NO ₂ ⁺	1.4
134	Cr ₂ NO ⁺	11	294	Cp ₂ Cr ₂ (NO) ₂ ⁺	15
147	CpCrNO ⁺	15	324	Cp ₂ Cr ₂ (NO) ₃ ⁺	28
177	CpCr(NO) ₂ ⁺	16	354	Cp ₂ Cr ₂ (NO) ₄ ⁺	33

tenz von Brückenliganden auf die Stabilität der Cr—Cr Bindung ausübt, äussert sich auch in der unterschiedlichen Fragmentierung der zwei- und einkernigen Spezies. So zeigt das Ion Cp₂Cr₂NO⁺ als alleinige Metall—Ligand-Spaltung Verlust eines Cp-Radikals, während beim entsprechenden einkernigen Ion CpCrNO⁺ in Schema 1 ausschliesslich NO-Abspaltung auftritt. Weiterhin ist zu folgern, dass die ersten beiden NO-Eliminierungen bei den Komplexen II—VII jeweils die terminalen Nitrosylliganden betreffen.

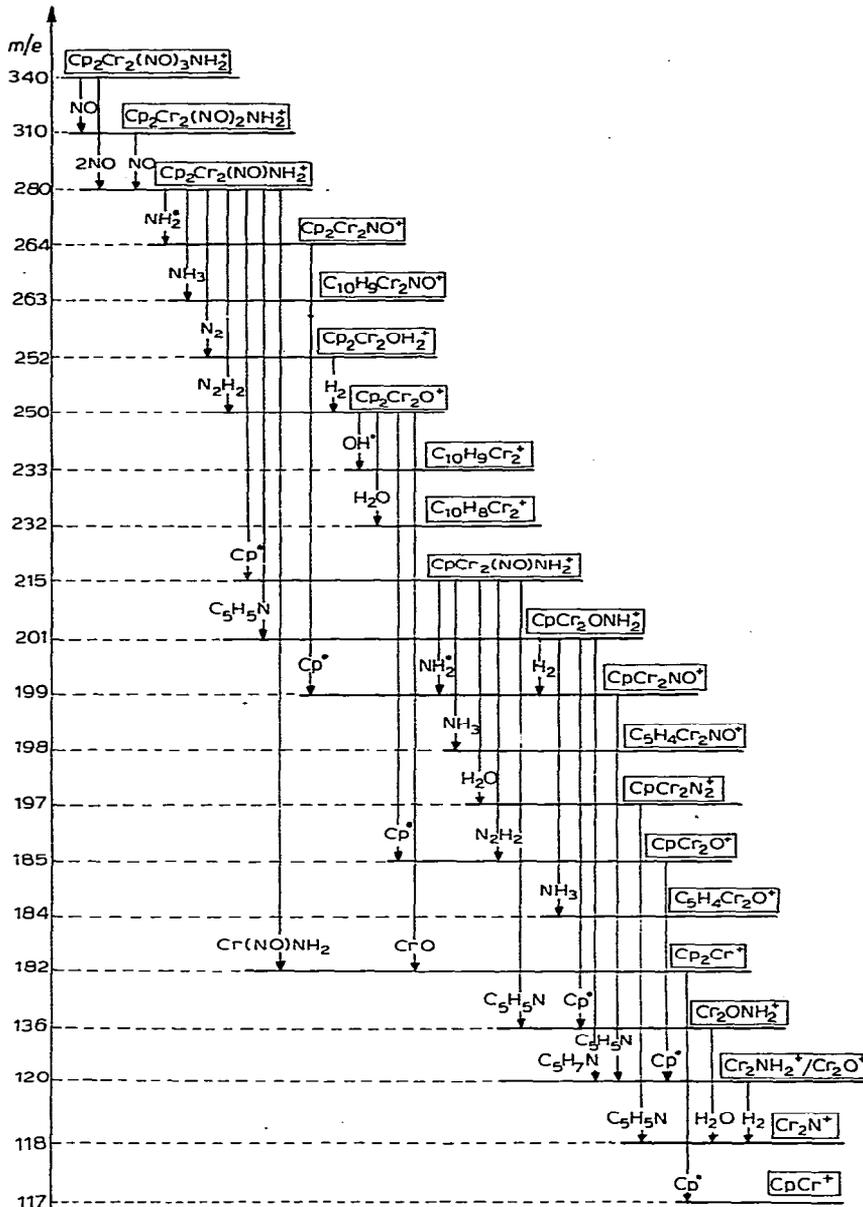
Die Fragmentierung der Komplexe III—VII ist im oberen Massenbereich durch den Abbau des Brückenliganden X gekennzeichnet, der bereits in Konkurrenz zur Abspaltung der beiden terminalen NO-Liganden treten kann. Das Ion Cp₂Cr₂X⁺ erscheint nur im Spektrum von V, bei III, IV, VI und VII läuft dagegen die Fragmentierung von X bereits vor der Abspaltung des μ -NO-Liganden ab. Lediglich bei III kann X als Einheit eliminiert werden (Verlust eines NH₂-Radikals, Schema 3), ansonsten ist der Abbau von X stets mit verschiedenartigen Umlagerungen verbunden. Ein Teil dieser Umlagerungen schliesst Wasserstoffwanderungen ein. So kann bei III neben der NH₂-Abspaltung auch NH₃-Eliminierung erfolgen (Bildung von *m/e* 263), der Wasserstoff muss einem Cp-Liganden entstammen. Bei IV, VI und VII wird dagegen das H-Atom einer NCH-Gruppierung auf den Brücken-NO-Liganden übertragen, wobei das Ion Cp₂Cr₂NHOH⁺ (*m/e* 265) entsteht; die jeweils abgespaltenen Neutralteilchen sind HN=CH₂ (IV), N≡CH (VI) und N≡CC₃H₇ (VII). Aus geometrischen Gründen sind diese Umlagerungen nur möglich, wenn im Übergangszustand der Cr(NO)CrX-Vierring, der in den Neutralkomplexen planar ist, längs der Cr—Cr-Bindung aufgefaltet wird, z.B.:



Bei V ist das wesentliche Produkt einer H-Wanderung das Ion Cp₂Cr₂NHOH⁺ (*m/e* 266), das durch Eliminierung von C₄H₈ aus dem (*M* - 3 NO)-Fragment entsteht; hier erfolgt die H-Übertragung auf das N-Atom von X.

Besonders hervorzuheben ist ein weiterer Typ von Umlagerungen beim Ab-

Schema 3. Fragmentierung von III



bau von X, der wieder unter Beteiligung eines Nitrosylstickstoffs abläuft und im Prinzip den bei II beobachteten N₂O-Eliminierungen entspricht. Er gehorcht folgendem Schema:

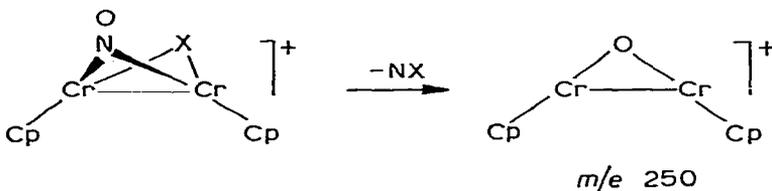


TABELLE 3

MASSENSPEKTRUM VON μ -AMIDO-DICYCLOPENTADIENYL-DINITROSYL- μ -NITROSYL-DICHROM (III)

<i>m/e</i>	Ion	<i>I</i> _{rel}	<i>m/e</i>	Ion	<i>I</i> _{rel}	
52	Cr ⁺		53	198	C ₅ H ₄ Cr ₂ NO ⁺	1.9
117	CpCr ⁺		23	199	CpCr ₂ NO ⁺	5.3
118	Cr ₂ N ⁺	2.4	201	201	CpCr ₂ ONH ₂ ⁺	79
119	Cr ₂ NH ⁺	5.3	215	215	CpCr ₂ (NO)NH ₂ ⁺	18
120	Cr ₂ NH ₂ ⁺ ; Cr ₂ O ⁺	12	232	232	C ₁₀ H ₈ Cr ₂ ⁺	3.1
133	CpCrNH ₂ ⁺	13	233	233	C ₁₀ H ₉ Cr ₂ ⁺	1.0
136	Cr ₂ ONH ₂ ⁺	7.3	250	250	Cp ₂ Cr ₂ O ⁺	38
155	Cp ₂ Cr ₂ (NO) ₂ NH ₂ ²⁺	5.0	252	252	Cp ₂ Cr ₂ OH ₂ ⁺	3.9
182	Cp ₂ Cr ⁺	100	263	263	C ₁₀ H ₉ Cr ₂ NO ⁺	3.5
183	CpCr ₂ N ⁺	2.1	264	264	Cp ₂ Cr ₂ NO ⁺	7.0
184	C ₅ H ₄ Cr ₂ O ⁺	23	280	280	Cp ₂ Cr ₂ (NO)NH ₂ ⁺	21
185	CpCr ₂ O ⁺	19	310	310	Cp ₂ Cr ₂ (NO) ₂ NH ₂ ⁺	44
197	CpCr ₂ N ₂ ⁺	2.4	340	340	Cp ₂ Cr ₂ (NO) ₃ NH ₂ ⁺	44

So zeigt das Fragment-Ion Cp₂Cr₂(NO)NH₂⁺ von III Verlust von N₂H₂ und parallel dazu auch sukzessive Abspaltung von N₂ und H₂ (Schema 3). Das gebildete Ion bei *m/e* 250 erscheint in relativ hoher Intensität (Tabelle 3) und könnte zu dem Schluss verleiten, das Produkt einer NO-Abspaltung zu sein; dem widerspricht jedoch sowohl die als Folgereaktion beobachtete H₂O-Eliminierung als auch die hochauflösende Messung, nach der eindeutig Cp₂Cr₂O⁺ vorliegt. N₂H₂-Eliminierung wird auch ausgehend von CpCr₂(NO)NH₂⁺ in Schema 3 beobachtet. Offen bleibt die Frage, ob es sich beim Neutalmolekül um Diimin oder Isodiimin (Aminonitren) handelt. Bei IV wird das Fragment Cp₂Cr₂O⁺ auf analoge Weise gebildet durch Eliminierung von CH₃N₂H. Zusätzlich tritt das Ion Cp₂Cr₂OH⁺ (*m/e* 251) auf, das auf zwei Wegen entstehen kann (Schema 4), die ebenfalls die Beteiligung des Nitrosylstickstoffs einschliessen. Im Zerfallsschema von VI schliesslich führt die Eliminierung von Diazomethan zum Cp₂Cr₂O⁺-Fragment.

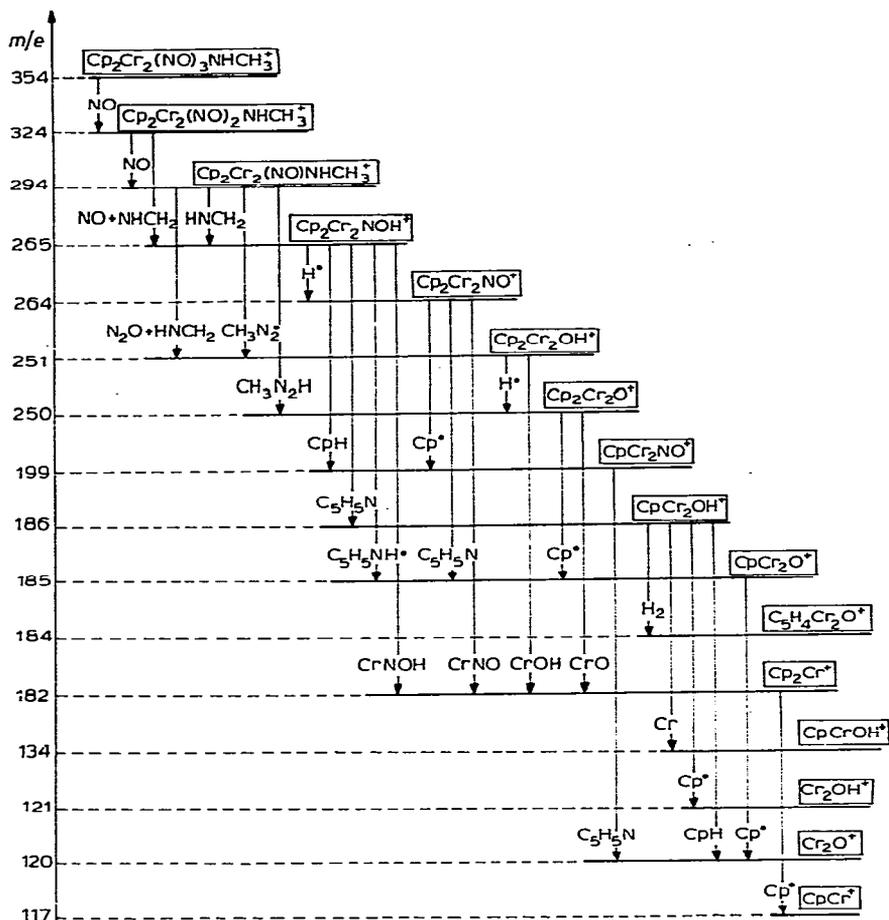
In den Massenspektren von V und VII tritt das Ion Cp₂Cr₂O⁺ ebenfalls auf, was den Schluss nahelegt, dass auch in diesen Fällen ähnliche Umlagerungen

TABELLE 4

MASSENSPEKTRUM VON DICYCLOPENTADIENYL- μ -METHYLAMIDO-DINITROSYL- μ -NITROSYL-DICHROM (IV)

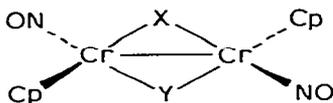
<i>m/e</i>	Ion	<i>I</i> _{rel}	<i>m/e</i>	Ion	<i>I</i> _{rel}
52	Cr ⁺	41	200	CpCr ₂ NOH ⁺	18
117	CpCr ⁺	24	201	CpCr ₂ NOH ₂ ⁺	2.7
120	Cr ₂ O ⁺	15	250	Cp ₂ Cr ₂ O ⁺	4.3
121	Cr ₂ OH ⁺	6.4	251	Cp ₂ Cr ₂ OH ⁺	18
134	Cr ₂ NO ⁺ ; CpCrOH ⁺	5.2	264	Cp ₂ Cr ₂ NO ⁺	11
182	Cp ₂ Cr ⁺	100	265	Cp ₂ Cr ₂ NOH ⁺	59
184	C ₅ H ₄ Cr ₂ O ⁺	4.0	294	Cp ₂ Cr ₂ (NO)NHCH ₃ ⁺	4.7
185	CpCr ₂ O ⁺	21	324	Cp ₂ Cr ₂ (NO) ₂ NHCH ₃ ⁺	31
186	CpCr ₂ OH ⁺	8.0	354	Cp ₂ Cr ₂ (NO) ₃ NHCH ₃ ⁺	28
199	CpCr ₂ NO ⁺	12			

Schema 4. Fragmentierung von IV

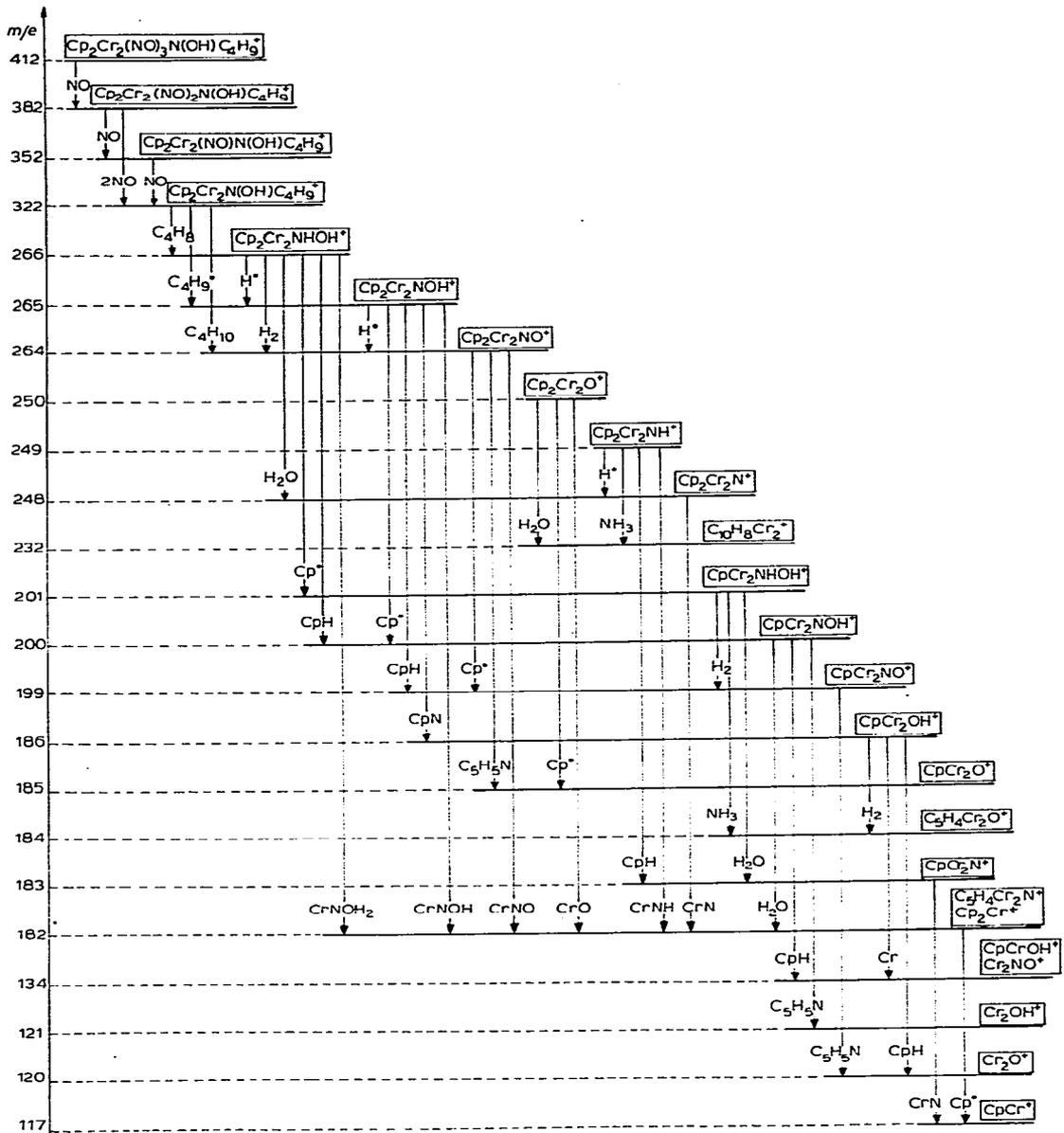


stattfinden. Im Gegensatz zu den zuvor genannten Beispielen konnten hier jedoch keine Übergangssignale gefunden werden, die Aussagen über die Herkunft des Ions gestatten.

Die bislang insgesamt beschriebenen Fälle lassen erkennen, dass hinsichtlich der Übertragungen des Nitrosylstickstoffs auf andere Liganden zahlreiche Varianten existieren. Bei der massenspektrometrischen Konstitutionsermittlung von Nitrosylkomplexen sollte grundsätzlich die Möglichkeit derartiger Umlagerungen in Betracht gezogen werden, um etwaige Fehlinterpretationen zu vermeiden. Allerdings ist das Auftreten der Nitrosylumlagerung an bestimmte strukturelle Voraussetzungen gebunden; so wurden etwa bei Komplexen des Typs:



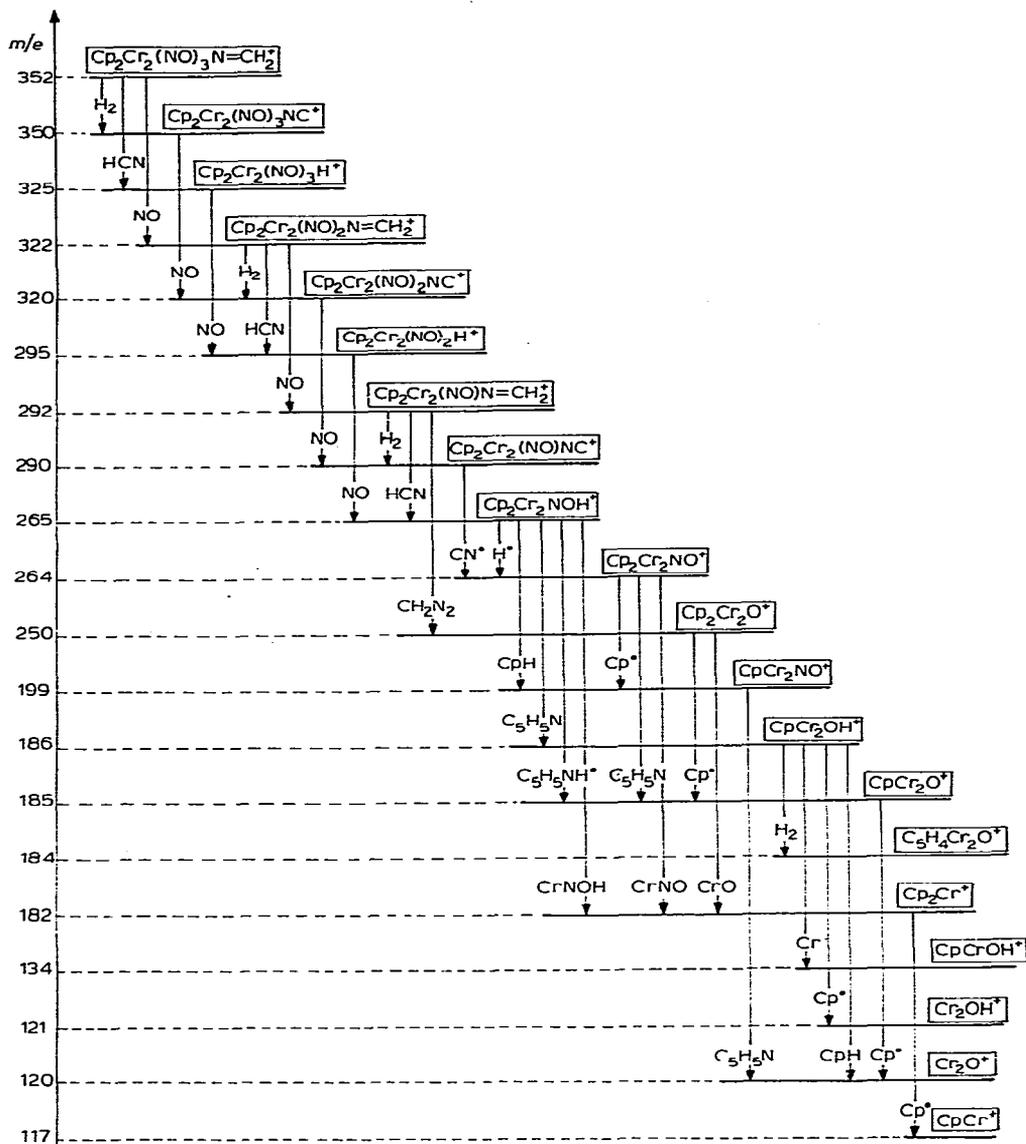
Schema 5. Fragmentierung von V



die keine μ -NO-Gruppen mehr enthalten sondern andere Brückenliganden X und Y wie SR, OR oder NR_2 , keine Anzeichen für Nitrosylumlagerungen gefunden [12]. Vielmehr werden zunächst wieder die endständigen Nitrosyle abgespalten, bevor die Fragmentierung der Reste R bzw. des CrXCrY -Vierringes einsetzt.

Im unteren Massenbereich ($m/e \leq 266$) der Spektren der zweikernigen Komplexe II–VII treten zahlreiche Parallelen auf; Ionen gleicher Zusammensetzung

Schema 6. Fragmentierung von VI



zeigen analoge Zerfallsweisen und sollten demgemäss strukturgleich sein. Unter den vielfältigen Fragmentierungsprozessen in den Schemata 2–7, die ansonsten keines weiteren Kommentars bedürfen, sei lediglich noch die Bildung einkerniger Spezies herausgegriffen. Das wichtigste einkernige Fragment ist das Ion Cp_2Cr^+ , das in den Spektren zumeist in hoher Intensität erscheint und das zugleich der wesentliche Vorläufer der Ionen CpCr^+ und Cr^+ ist. Seine Entstehung schliesst die Übertragung eines Cp-Liganden ein und lässt sich wie folgt charak-

Schema 7. Fragmentierung von VII

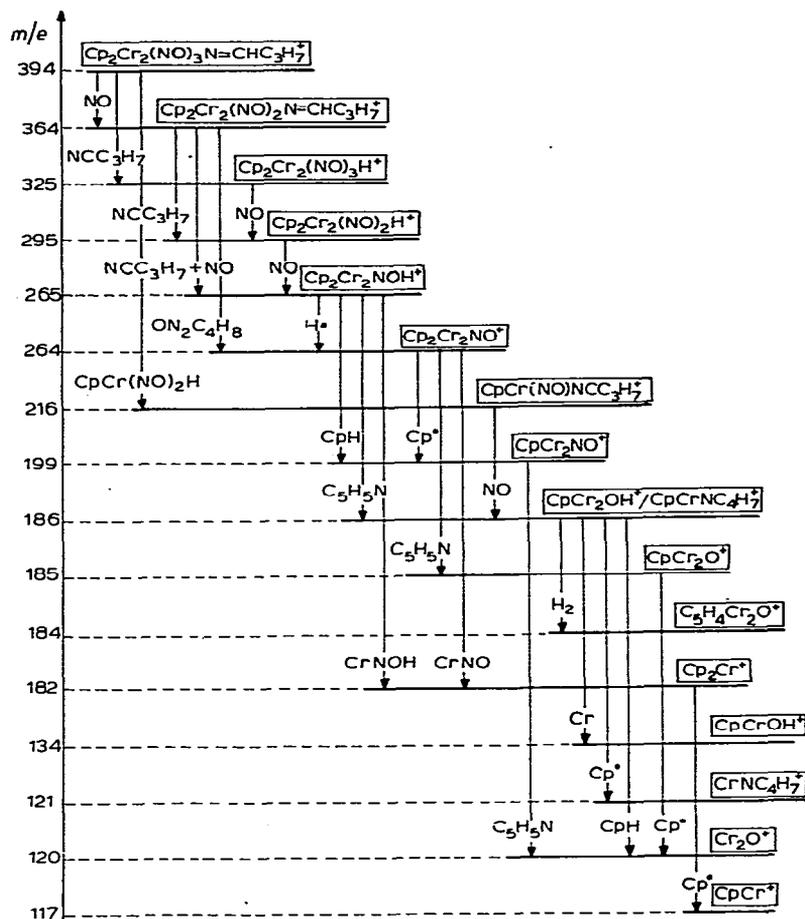


TABELLE 5

MASSENSPEKTRUM VON μ -(N-t-BUTYLHYDROXYLAMIDO)-DICYCLOPENTADIENYL-DINITROSYL- μ -NITROSYL-DICHROM (V)

m/e	Ion	I_{rel}	m/e	Ion	I_{rel}
52	Cr^+	12	201	$\text{CpCr}_2\text{NHOH}^+$	6.2
117	CpCr^+	9.6	232	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Cr}_2^+$	2.0
120	Cr_2O^+	4.4	248	$\text{Cp}_2\text{Cr}_2\text{N}^+$	10
121	Cr_2OH^+	2.5	249	$\text{Cp}_2\text{Cr}_2\text{NH}^+$	2.6
134	Cr_2NO^+ ; CpCrOH^+	5.6	250	$\text{Cp}_2\text{Cr}_2\text{O}^+$	7.7
182	Cp_2Cr^+ ; $\text{C}_5\text{H}_4\text{Cr}_2\text{N}^+$	47	264	$\text{Cp}_2\text{Cr}_2\text{NO}^+$	3.9
183	CpCr_2N^+	1.7	265	$\text{Cp}_2\text{Cr}_2\text{NOH}^+$	26
184	$\text{C}_5\text{H}_4\text{Cr}_2\text{O}^+$; CpCr_2NH^+	9.1	266	$\text{Cp}_2\text{Cr}_2\text{NHOH}^+$	75
185	CpCr_2O^+	10	322	$\text{Cp}_2\text{Cr}_2\text{N}(\text{OH})\text{C}_4\text{H}_9^+$	100
186	CpCr_2OH^+	2.3	352	$\text{Cp}_2\text{Cr}_2(\text{NO})\text{N}(\text{OH})\text{C}_4\text{H}_9^+$	1.0
199	CpCr_2NO^+	7.8	382	$\text{Cp}_2\text{Cr}_2(\text{NO})_2\text{N}(\text{OH})\text{C}_4\text{H}_9^+$	16
200	$\text{CpCr}_2\text{NOH}^+$	6.1	412	$\text{Cp}_2\text{Cr}_2(\text{NO})_3\text{N}(\text{OH})\text{C}_4\text{H}_9^+$	9.3

TABELLE 6

MASSENSPEKTRUM VON DICYCLOPENTADIENYL- μ -METHYLENAMIDO-DINITROSYL- μ -NITROSYL-DICHROM (VI)

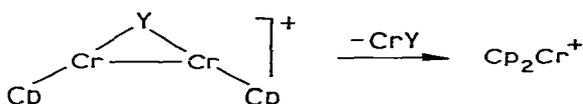
<i>m/e</i>	Ion	<i>I</i> _{rel}	<i>m/e</i>	Ion	<i>I</i> _{rel}
52	Cr ⁺	38	250	Cp ₂ Cr ₂ O ⁺	5.5
117	CpCr ⁺	26	264	Cp ₂ Cr ₂ NO ⁺	92
120	Cr ₂ O ⁺	25	265	Cp ₂ Cr ₂ NOH ⁺	100
121	Cr ₂ OH ⁺	5.7	290	Cp ₂ Cr ₂ (NO)NC ⁺	2.0
134	Cr ₂ NO ⁺ ; CpCrOH ⁺	7.2	292	Cp ₂ Cr ₂ (NO)NCH ₂ ⁺	6.5
182	Cp ₂ Cr ⁺	88	295	Cp ₂ Cr ₂ (NO) ₂ H ⁺	0.9
184	C ₅ H ₄ Cr ₂ O ⁺	3.6	320	Cp ₂ Cr ₂ (NO) ₂ NC ⁺	5.6
185	CpCr ₂ O ⁺	57	322	Cp ₂ Cr ₂ (NO) ₂ NCH ₂ ⁺	64
186	CpCr ₂ OH ⁺	13	325	Cp ₂ Cr ₂ (NO) ₃ H ⁺	4.7
199	CpCr ₂ NO ⁺	22	350	Cp ₂ Cr ₂ (NO) ₃ NC ⁺	3.8
200	CpCr ₂ NOH ⁺	9.2	352	Cp ₂ Cr ₂ (NO) ₃ NCH ₂ ⁺	74

TABELLE 7

MASSENSPEKTRUM VON DICYCLOPENTADIENYL-DINITROSYL- μ -NITROSYL- μ -(*n*-PROPYL-METHYLENAMIDO)-DICHROM (VII)

<i>m/e</i>	Ion	<i>I</i> _{rel}	<i>m/e</i>	Ion	<i>I</i> _{rel}
52	Cr ⁺	65	200	CpCr ₂ NOH ⁺	8.5
117	CpCr ⁺	28	216	CpCr(NO)NCC ₃ H ₇ ⁺	3.5
120	Cr ₂ O ⁺	28	250	Cp ₂ Cr ₂ O ⁺	6.8
121	CrNCC ₃ H ₇ ⁺ ; Cr ₂ OH ⁺	5.4	264	Cp ₂ Cr ₂ NO ⁺	16
134	Cr ₂ NO ⁺ ; CpCrOH ⁺	9.2	265	Cp ₂ Cr ₂ NOH ⁺	100
182	Cp ₂ Cr ⁺	74	295	Cp ₂ Cr ₂ (NO) ₂ H ⁺	2.2
184	C ₅ H ₄ Cr ₂ O ⁺	2.6	325	Cp ₂ Cr ₂ (NO) ₃ H ⁺	2.4
185	CpCr ₂ O ⁺	31	364	Cp ₂ Cr ₂ (NO) ₂ NCHC ₃ H ₇ ⁺	14
186	CpCr ₂ OH ⁺ ; CpCrNCC ₃ H ₇ ⁺	5.9	394	Cp ₂ Cr ₂ (NO) ₃ NCHC ₃ H ₇ ⁺	20
199	CpCr ₂ NO ⁺	26			

terisieren:



(Y = NO, NOH, NHOH, NH, N, O, OH)

Ähnliche Umlagerungen werden allgemein bei mehrkernigen Cyclopentadienyl-nitrosyl- und -carbonyl-metall-Komplexen beobachtet; sie lassen sich auf die relativ hohen Stabilitäten der gebildeten Metallocenkationen zurückführen.

Dank

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

Literatur

- 1 J. Müller, *Angew. Chem.*, 84 (1972) 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 11 (1972) 653.
- 2 J. Müller, *J. Organometal. Chem.*, 23 (1970) C 38.
- 3 J. Müller und S. Schmitt, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 426 (1976) 77.
- 4 T.S. Piper und G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 2 (1956) 38.
- 5 R.B. King und M.B. Bisnette, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 791.
- 6 N. Flitcroft, *J. Organometal. Chem.*, 15 (1968) 254.
- 7 O.L. Carter, A.T. McPhail und G.A. Sim, *Chem. Commun.*, (1966) 49.
- 8 J.L. Caideron, S. Fontana, E. Fraundorfer und V.W. Day, *J. Organometal. Chem.*, 64 (1974) C10.
- 9 C.Y.Y. Chan und F.W.B. Einstein, *Acta Cryst. B* 26 (1970) 1899.
- 10 J. Müller und S. Schmitt, *J. Organometal. Chem.*, 160 (1978) 109.
- 11 B.F.G. Johnson, J. Lewis, I.G. Williams und J.M. Wilson, *J. Chem. Soc. A*, (1967) 338.
- 12 F.J. Preston und R.I. Reed, *Org. Mass Spectrom.*, 1 (1968) 71.