

REAKTIONEN VON NITROSYLKOMPLEXEN

VI *. UMSETZUNGEN VON DICYCLOPENTADIENYL-DINITROSYL-DI- μ -NITROSYL-DICHROM MIT CARBANIONEN **

JÖRN MÜLLER * 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 6. Juni 1978)

Summary

Carbanions react with $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{NO})_2]_2$ at low temperatures predominantly by nucleophilic attack at the nitrogen atom of one bridging nitrosyl ligand. With *t*-butyllithium one obtains, after mild hydrolysis, dicyclopentadienyl- μ -(*N*-*t*-butylhydroxylamido)-dinitrosyl- μ -nitrosyldichromium. If the carbanion contains hydrogen in the α -position hydrolysis is followed by elimination of water; thus, reactions with methyl- or *n*-butyl-lithium give dicyclopentadienyl- μ -methylenamido-dinitrosyl- μ -nitrosyldichromium complexes. In all the reactions a series of by-products is formed. The spectroscopic properties of the new compounds are described.

Zusammenfassung

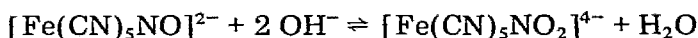
Carbanionen reagieren mit $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{NO})_2]_2$ bei tiefen Temperaturen vorwiegend unter nucleophilem Angriff am Stickstoffatom eines Brücken-Nitrosyl-Liganden. Mit *t*-Butyllithium erhält man nach schonender Hydrolyse Dicyclopentadienyl- μ -(*N*-*t*-butylhydroxylamido)-dinitrosyl- μ -nitrosyl-dichrom. Enthält das Carbanion in der α -Position Wasserstoff, so erfolgt nach Hydrolyse Wassereliminierung; die Umsetzungen mit Methyl- oder *n*-Butyllithium liefern entsprechend Dicyclopentadienyl- μ -methylenamido-dinitrosyl- μ -nitrosyl-dichrom-Komplexe. Bei allen Reaktionen entsteht eine Reihe von Nebenprodukten. Die spektroskopischen Eigenschaften der neuen Verbindungen werden beschrieben.

* V. Mitteilung: siehe Ref. 9.

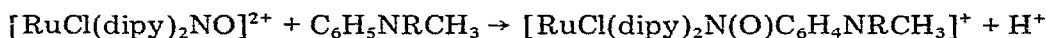
** Herrn Professor Ernst Otto Fischer zu seinem 60. Geburtstag am 10. November 1978 gewidmet.

Einleitung

Der Carbonylkohlenstoff in Metallcarbonylen weist ausgeprägten elektrophilen Charakter auf. Dieser äussert sich sowohl bei der Hieberschen Basenreaktion [1] als auch bei der erstmalig von Fischer und Maasböl zur Synthese von Carbenkomplexen ausgenutzten Umsetzung von Metallcarbonylen mit Lithiumorganyle, die zu Acylmetallaten führt [2,3]. Demgegenüber galt der Nitrosyligand trotz der häufig zitierten Verwandtschaft zwischen Carbonyl- und Nitrosylkomplexen bislang als weitgehend inert. Erst in jüngerer Zeit mehren sich erfolgreiche Untersuchungen über den Angriff von Basen wie OH^- , SH^- , N_3^- , NH_3 , Aminen, N_2H_4 oder NH_2OH am Nitrosylstickstoff von Eisen-, Ruthenium-, Osmium- und Iridiumnitrosyl-Komplexen [4], obwohl die nachstehende erste Reaktion dieser Art bereits seit über 80 Jahren bekannt ist [5,6]:

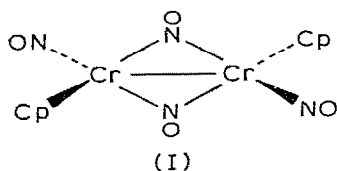


Für den nucleophilen Angriff am Nitrosylstickstoff unter N—C-Verknüpfung existieren bislang nur vereinzelte Beispiele, etwa in Gestalt der Reaktion von $[\text{RuCl}(\text{dipy})_2\text{NO}]^{2+}$ mit Anilinen [7]:



(dipy = 2,2'-Dipyridyl; R = H, CH_3)

Wir selbst fanden in der Umsetzung von CpNiNO (Cp = Cyclopentadienyl) mit LiR (R = C_6H_5 , $t\text{-C}_4\text{H}_9$), die u.a. zu $\text{Cp}_3\text{Ni}_3\text{NR}$ mit einem μ_3 -Organonitren-Liganden führt, den ersten Fall eines Carbanionenangriffs am Nitrosylstickstoff, wobei allerdings über den Mechanismus nur Vermutungen angestellt werden konnten [8]. Weitere Untersuchungen in dieser Richtung führten zu der Erkenntnis, dass sich der Reaktionstyp nicht ohne weiteres auf andere Nitrosylkomplexe übertragen lässt. So konnten wir im System $\text{LiC}_6\text{H}_5/\text{Cp}_3\text{Mn}_2(\text{NO})_3$ lediglich den Austausch des σ -gebundenen Cp-Liganden gegen Phenyl beobachten [9]. In der vorliegenden Arbeit berichten wir nun über das Verhalten von Dicyclopentadienyl-dinitrosyl-di- μ -nitrosyl-dichrom (I) [10,11] gegenüber Carbanionen.

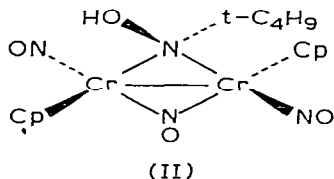


Umsetzung von $\text{Cp}_2\text{Cr}_2(\text{NO})_4$ mit *t*-Butyllithium

Lässt man auf I in Toluol bei 195 K *t*-Butyllithium einwirken, so verfärbt sich die Lösung allmählich von dunkelrot nach grün-schwarz. Für die Isolierung definierter Produkte ist die Art der hydrolytischen Aufarbeitung der Reaktionsmischung von entscheidender Bedeutung. Sie erfolgt am vorteilhaftesten durch Zugabe von Al_2O_3 mit 12% H_2O bei 195 K. Die sorgfältige chromatographische Trennung liefert neben einigen in geringen Mengen anfallenden und bislang von

uns nicht vollständig charakterisierten Produkten im wesentlichen zwei diamagnetische Komplexe der Zusammensetzung $C_{14}H_{20}Cr_2N_4O_4$ (II) und $C_{10}H_{12}Cr_2N_4O_3$ (III). Die Verbindung III ist identisch mit dem bereits bekannten Dicyclopentadienyl- μ -amido-dinitrosyl- μ -nitrosyl-dichrom [12,13]. Ihre Bildung kann nur über einen mehrstufigen Mechanismus ablaufen, über den wir vorerst keine Angaben machen können.

Der Komplex II ist eindeutig das Produkt eines nucleophilen Angriffs des Carbanions am Stickstoff eines Brücken-Nitrosylliganden. Die spektroskopischen Daten beweisen Struktur II.



Der entstandene μ -*t*-Butylhydroxylamido-Ligand ist wie NO ein Dreielektronendonator; II ist demnach isoelektronisch mit I und III, die Strukturen der drei Komplexe sind analog. Auch aus der Art der Nebenprodukte ergibt sich kein Hinweis auf einen Carbanionenangriff an einer endständigen NO-Gruppe, d.h. die μ -NO-Liganden besitzen den stärker elektrophilen Charakter. Als Zwischenprodukt der Reaktion ist das Lithiumsalz $[Cp_2(NO)_3Cr_2N(t-C_4H_9)O]^-Li^+$ anzusehen, das anschliessend hydrolysiert wird. Die Analogie zur Bildung von Acylmetallaten aus Metallcarbonylen und Lithiumorganen ist offenkundig.

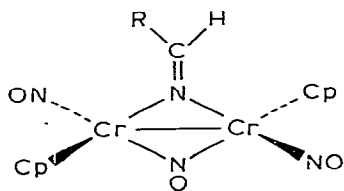
Die Verbindung II kristallisiert aus Ether in feinen, dunkelgrünen Nadeln, die sich ab 403 K ohne zu schmelzen zersetzen. Sie ist in fester Form kurzzeitig luftstabil, die Lösungen zersetzen sich dagegen an Luft schnell. Der Hydroxylwasserstoff lässt sich mit D_2O leicht gegen Deuterium austauschen.

Im IR-Spektrum (KBr) von II erscheinen neben den typischen Cyclopentadienyl-Banden intensive Absorptionen für die endständigen (1683 und 1625 cm^{-1}) und den brückenständigen (1499 cm^{-1}) NO-Liganden. Bei 3300 cm^{-1} beobachtet man eine scharfe Bande für die nicht assoziierte OH-Gruppe. Der *t*-Butylrest gibt sich durch die $\nu(CH)$ -Absorption bei 2986 cm^{-1} und die Skelettschwingung bei 1180 cm^{-1} zu erkennen. Das 60 MHz- 1H -NMR-Spektrum (C_6D_6) von II zeigt 4 Singulets im Intensitätsverhältnis von 1/5/5/9 bei δ 10.45 (OH), 5.2 und 5.0 (Cp) sowie 1.2 ppm (*t*- C_4H_9). Das Auftreten zweier Cp-Signale beweist zugleich, dass die Cp-Liganden wie in I *trans*-ständig sind: durch das Fehlen jeglicher Symmetrie sind die beiden Sätze zu je 5 Cp-Protonen diastereotop, d.h. von der Verbindung müssen zwei optische Isomere existieren. Auch das Massenspektrum steht mit der Konstitution des Komplexes voll im Einklang [14].

Umsetzungen von $Cp_2Cr_2(NO)_4$ mit Methyl- und *n*-Butyllithium

Methyl- und *n*-Butyllithium reagieren mit I in Toluol bei 195 K ebenfalls unter nucleophilem Angriff am μ -NO-Liganden, wobei sich die Ausbeuten an den entsprechenden Produkten durch Zugabe von *N,N,N',N'*-Tetramethylethylen-diamin deutlich verbessern lassen. Offensichtlich entstehen nach Hydrolyse

zunächst zu II analoge Zwischenstufen. Das Vorhandensein von Wasserstoff in den α -Positionen der Alkylreste hat hier jedoch eine β -Eliminierung (von Wasser) zur Folge, die unter Bildung von μ -Methylenamido-Liganden zu den Komplexen IV bzw. V führt.

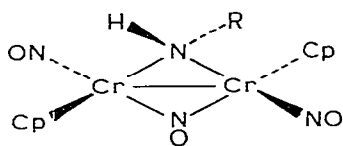


(IV, R = H)

(V, R = *n*-C₃H₇)

Beide Verbindungen fallen wie II in Gestalt dunkelgrüner Kristallnadeln an, die sich bei 427 K (IV) bzw. 330 K (V) zersetzen. Die IR-Spektren (KBr) sind hinsichtlich der Nitrosylschwingungen fast identisch; die endständigen NO-Liganden absorbieren bei 1628 cm⁻¹, die μ -NO-Gruppen bei 1503 (IV) bzw. 1500 cm⁻¹ (V). Im 60 MHz-¹H-NMR-Spektrum (C₆D₆) von IV erscheint das Signal des μ -Methylenamido-Liganden als Singulett bei δ 8.75 ppm (2 H). Die 10 Cyclopentadienylprotonen sind aufgrund der C₂-Symmetrie des Komplexes chemisch äquivalent und liefern ein Singulett bei δ 4.95 ppm. Dagegen besitzt V wie II C₁-Symmetrie und zeigt entsprechend für die diastereotopen Protonen der Fünfringe zwei Singulettts bei δ 5.08 und 4.93 ppm (je 5 H). Die Signale des μ -*n*-Propylmethylenamido-Liganden von V erscheinen bei δ 9.05 (1 H, t), 2.35 (2 H, m), 1.4 (2 H, m) und 0.85 (3 H, t). Die Massenspektren von IV und V liefern ebenfalls Hinweise auf die Richtigkeit der angegebenen Strukturen [14]. Ähnlich wie II muss V in Gestalt zweier optischer Antipoden existieren.

Unter den bei den Umsetzungen von I mit CH₃Li und *n*-C₄H₉Li gebildeten Nebenprodukten findet sich wieder die Verbindung III. Die CH₃Li-Reaktion liefert überdies den Komplex VI, dessen Zusammensetzung durch hochauflösende Massenspektrometrie zu C₁₁H₁₄Cr₂N₄O₃ ermittelt wurde. Wegen der geringen Ausbeute konnte VI nur massen- und IR-spektroskopisch charakterisiert werden und besitzt wahrscheinlich folgende Struktur:

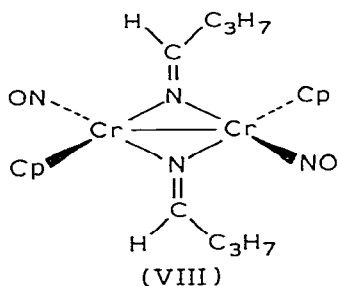


(VI, R = CH₃)

(VII, R = *n*-C₄H₉)

Das Auftreten von starken IR-Banden bei 1648, 1624 und 1463 cm⁻¹ beweist, dass auch VI endständige und Brücken-NO-Liganden besitzt. Für den μ -Methylenamido-Liganden beobachtet man eine mittelstarke ν (NH)-Schwingung bei 3304 cm⁻¹. Ein zu VI analoges Produkt VII entsteht auch bei der *n*-C₄H₉Li-Reaktion von I. Darüber hinaus ergibt sich aus den Nebenprodukten der zuletzt genannten Reaktion ein Hinweis darauf, dass der Carbanionenangriff auch an beiden μ -NO-

Liganden von I erfolgen kann, denn es konnte ein Komplex nachgewiesen werden, der offensichtlich die Konstitution VIII besitzt. Die in sehr geringen Ausbeuten anfallenden Verbindungen VII und VIII konnten allerdings noch nicht in reiner Form isoliert und bisher nur massenspektroskopisch identifiziert werden.



Experimentelles

Sämtliche Arbeiten müssen unter Schutzgas durchgeführt werden. Die Ausgangsverbindung $\text{Cp}_2\text{Cr}_2(\text{NO})_4$ wurde nach Literaturvorschrift [15] synthetisiert.

(1) *Umsetzung von $\text{Cp}_2\text{Cr}_2(\text{NO})_4$ mit *t*-Butyllithium.* Zu einer Lösung von 700 mg (2 mmol) $\text{Cp}_2\text{Cr}_2(\text{NO})_4$ (I) in 50 ml Toluol werden bei 195 K 5 ml (8 mmol) einer 1.6 M *t*-Butyllithium-Lösung in *n*-Hexan gegeben. Nach dreistündigem Rühren hydrolysiert man, ebenfalls bei 195 K, durch langsame Zugabe von Al_2O_3 mit 12% H_2O , filtriert und wäscht mit Toluol nach. Die Lösung wird am Vakuum auf ca. 10 ml eingeeengt und bei 253 K über eine 50 cm lange und 2 cm weite Säule an Al_2O_3 (4% H_2O) mit Toluol als Laufmittel chromatographiert. Die zuerst eluierte rote Zone enthält geringe Mengen nicht umgesetztes I. Die folgende grüne Zone, die nur ansatzweise Auftrennung in zwei Fraktionen zeigt, wird aufgefangen und nach Einengen auf 10 ml erneut wie oben chromatographiert, diesmal mit Ether als Laufmittel. Es treten nun zwei klar getrennte grüne Zonen auf. Aus der ersten wird Dicyclopentadienyl- μ -(*N*-*t*-butylhydroxyl-amido)-dinitrosyl- μ -nitrosyl-dichrom (II) gewonnen und zweimal aus Ether unter Tiefkühlung kristallisiert. Ausbeute 198 mg (0.48 mmol; 24%). (Gef.: C, 41.00; H, 4.92; N, 13.32; Mol-Masse massenspektrometr., bezogen auf ^{52}Cr , 412. $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{Cr}_2\text{N}_4\text{O}_4$ ber.: C, 40.78; H, 4.89; N, 13.59%; Mol.-Masse, 412.33.)

Aus der zweiten grünen Zone wird nach Kristallisation aus Ether unter Tiefkühlung der Komplex III gewonnen. Ausbeute 150 mg (0.44 mmol; 22%).

(2) *Umsetzung von $\text{Cp}_2\text{Cr}_2(\text{NO})_4$ mit Methyllithium.* Eine Lösung von 700 mg (2 mmol) $\text{Cp}_2\text{Cr}_2(\text{NO})_4$ (I) in 50 ml Toluol versetzt man mit 0.3 ml *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin, tropft bei 195 K 2 ml einer etherischen 2 M Methyllithium-Lösung zu und rührt 14 h bei 243 K. Sodann wird wie unter 1 hydrolysiert und chromatographiert, allerdings gleich mit Ether als Laufmittel. Die schwach rot gefärbte Vorzone enthält wieder unumgesetztes I; aus der folgenden grünen Hauptzone erhält man nach Umkristallisation aus Ether unter Tiefkühlung analysenreines Dicyclopentadienyl- μ -methylenamido-dinitrosyl- μ -nitrosyl-dichrom (IV). Ausbeute 133 mg (0.38 mmol; 19%). (Gef.: C, 38.01; H, 3.40; N, 15.81; Mol.-Masse massenspektrometr., bezogen auf ^{52}Cr , 352. $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{Cr}_2\text{N}_4\text{O}_3$ ber.: C, 37.51; H, 3.43; N, 15.91%; Mol.-Masse, 352.23.)

Die zweite, schmale, grüne Zone der Chromatographie enthält ca. 7 mg (0.02 mmol; 1%) Dicyclopentadienyl- μ -methylamido-dinitrosyl- μ -nitrosyl-dichrom (VI). (Gef.: Mol.-Masse durch hochauflösende Massenspektrometrie, bezogen auf ^{52}Cr , 353.9862. $\text{C}_{11}\text{H}_{24}^{52}\text{Cr}_2\text{N}_4\text{O}_3$ ber.: Mol.-Masse, 353.9876.)

Aus der dritten grüne Zone lassen sich nach Abziehen des Lösungsmittels 35 mg (0.1 mmol; 5%) III isolieren.

(3) *Umsetzung von $\text{Cp}_2\text{Cr}_2(\text{NO})_4$ mit *n*-Butyllithium.* Zu einer Lösung von 700 mg (2 mmol) $\text{Cp}_2\text{Cr}_2(\text{NO})_4$ (I) und 0.3 ml *N,N,N',N'*-Tetramethylethylen-diamin in 50 ml Toluol fügt man bei 195 K 3.4 ml einer 1.6 M *n*-Butyllithium-Lösung in *n*-Hexan und rührt die Mischung 14 h bei 243 K. Nach Hydrolyse gemäss 1 wird über Al_2O_3 (4% H_2O) filtriert, mit Toluol nachgespült, das Solvens abgezogen und der Rückstand in wenig Ether gelöst. Die Lösung gibt man auf eine mit wasserfreiem Al_2O_3 in *n*-Hexan gefüllte Chromatographiersäule (20 \times 2 cm) und eluiert bei 253 K mit Ether. Nach einem geringen rotbraunen Vorlauf erhält man aus der folgenden grünen Zone Dicyclopentadienyl- μ -(*n*-propylmethylamido)-dinitrosyl- μ -nitrosyl-dichrom (V), das nach zweimaliger Kristallisation aus Ether/Pentan unter Tiefkühlung und anschliessender mehrtägiger Trocknung im Hochvakuum analysenrein anfällt. Ausbeute 130 mg (0.33 mmol; 16%). (Gef.: C, 43.03; H, 4.49; N, 13.52; Mol.-Masse massenspektrometr., bezogen auf ^{52}Cr , 394. $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{Cr}_2\text{N}_4\text{O}_3$ ber.: C, 42.64; H, 4.60; N, 14.21%; Mol.-Masse, 394.31.)

Chromatographiert man die nach der Hydrolyse erhaltene grüne Lösung wie unter 2 beschrieben, so werden nach einem roten Vorlauf mehrere grüne Zonen eluiert, die folgende Hauptbestandteile enthalten, welche jedoch durch die Produkte der jeweils nachfolgenden Zonen verunreinigt sind: Zone 1: Komplex V (ca. 150 mg); Zone 2: Komplex VII (ca. 30 mg); Zone 3: Komplex III (ca. 25 mg). Mit Tetrahydrofuran lässt sich sodann noch eine hellbraune Verbindung eluieren (ca. 60 mg), die von uns allerdings trotz zahlreicher Versuche nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte und massenspektrometrisch als der Komplex VIII identifiziert wurde.

Dank

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

Literatur

- 1 W. Hieber, *Advan. Organometal. Chem.*, 8 (1970) 1.
- 2 E.O. Fischer und A. Maasböl, *Angew. Chem.*, 76 (1964) 545.
- 3 E.O. Fischer, *Angew. Chem.*, 86 (1974) 651.
- 4 F. Bottomley, *Acc. Chem. Res.*, 11 (1978) 158.
- 5 K.A. Hofmann, *Z. Anorg. Chem.*, 11 (1896) 279.
- 6 J.H. Swinehart, *Coord. Chem. Rev.*, 2 (1967) 385.
- 7 W.L. Bowden, W.F. Little und T.J. Meyer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98 (1976) 444.
- 8 J. Müller, H. Dorner und F.H. Köhler, *Chem. Ber.*, 106 (1973) 1122.
- 9 J. Müller und S. Schmitt, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 426 (1976) 77.
- 10 R.B. King und M.B. Bisnette, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 791.
- 11 J.L. Calderon, S. Fontana, E. Fraundorfer und V.W. Day, *J. Organometal. Chem.*, 64 (1974) C10.
- 12 N. Fliteroft, *J. Organometal. Chem.*, 15 (1968) 254.
- 13 C.Y.Y. Chan und F.W.B. Einstein, *Acta Cryst. B*, 26 (1970) 1899.
- 14 J. Müller, S. Schmitt und F. Lüdemann, in Vorbereitung.
- 15 J.K. Hoyano, P. Legzdins und J.T. Malito, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1975) 1022.