

Preliminary communication

Reaktionen von Nitrosylkomplexen

**VIII *. Ein alternativer Weg zu $\text{Cp}_3\text{Co}_3(\mu_3\text{-NO})_2$
 sowie Synthese des isoelektronischen Clusters
 $\text{Cp}_3\text{Co}_2\text{Fe}(\mu_3\text{-NH})(\mu_3\text{-NO})$**

Jörn Müller*, Gelson Manzoni de Oliveira und Ilona Sonn

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

(Eingegangen den 8. Dezember 1987)

Abstract

Treatment of $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ with NO in hexane yields $\text{Cp}_3\text{Co}_3(\mu_3\text{-NO})_2$ together with the dinitrosoethane complex $\text{CpCo}(\text{NO})_2\text{C}_2\text{H}_4$; the mixture of these known compounds can easily be separated. The reaction of $[\text{CpFeNO}]_2$ with excess $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ in THF gives $\text{Cp}_3\text{Co}_2\text{Fe}(\mu_3\text{-NH})(\mu_3\text{-NO})$ as the main product, which is an isoelectronic congener of $\text{Cp}_3\text{Co}_3(\mu_3\text{-NO})_2$. Another isoelectronic species of possible composition $\text{Cp}_3\text{CoFe}_2(\mu_3\text{-NH})_2$ is found as a by-product.

Die bekannten Nitrosylkomplexe mit dreifach verbrückenden NO-Liganden beschränkten sich bislang auf die Elemente Mangan, Cobalt und Rhodium. Zu erwähnen sind die Verbindungen $\text{Cp}_3\text{Mn}_3(\mu_2\text{-NO})_3(\mu_3\text{-NO})$ [1,2], $\text{Cp}_3\text{Co}_3(\mu_3\text{-NO})_2$ [3] und das homologe $\text{Cp}_3\text{Rh}_3(\mu_3\text{-NO})_2$ [4], ferner der 49-Elektronen-Cluster $\text{Cp}_3\text{Co}_3(\mu_3\text{-NH})(\mu_3\text{-NO})$ und das betreffende edelgaskonfigurierte Kation $[\text{Cp}_3\text{Co}_3(\mu_3\text{-NH})(\mu_3\text{-NO})]^+$ [5,6].

Der Cobaltcluster $\text{Cp}_3\text{Co}_3(\mu_3\text{-NO})_2$ (I) wurde von uns erstmalig durch Thermolyse von $[\text{CpCoNO}]_2$ erhalten [3]; die aufgrund spektroskopischer Daten nachgewiesene Struktur konnte später durch Röntgenbeugungsanalyse bestätigt werden [7]. Wir fanden nun, dass I auch beim Einleiten von NO in eine Lösung von $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ [8] gebildet wird; als weiteres Produkt wurde massenspektrometrisch der Dinitrosoalkan-Komplex II [9] (Gl. 1) identifiziert, der einfachste Vertreter dieser von Brunner et al. beschriebenen Verbindungsklasse [10,11].

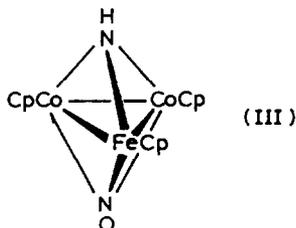
* VII. Mitteilung: siehe Ref. 15.

Bemerkenswert ist das unterschiedliche Verhalten von $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ und $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ gegenüber NO, denn letzteres bildet mit Stickstoffmonoxid ausschliesslich $[\text{CpCoNO}]_2$ [12].

In Anbetracht früherer Untersuchungen von Bergman et al. [9] liegt die Vermutung nahe, dass als Zwischenprodukt der Reaktion gemäss Gl. 1 hochreaktives $\text{CpCo}(\text{NO})_2$ auftritt, das teils mit dem beim Zerfall des labilen $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ entstandenen Ethen zu II kombiniert, teils mit den gleichzeitig erzeugten CpCo -Spezies den Cluster I aufbaut. Der Komplex II lässt sich aufgrund seiner guten Löslichkeit von I leicht abtrennen.

Die in $[\text{CpFeNO}]_2$ [13] röntgenstrukturanalytisch nachgewiesene Fe-Fe-Doppelbindung [14] veranlasste uns zu Versuchen, durch Addition anderer Cyclopentadienylmetall-Fragmente höhere Heterometallcluster aufzubauen. Dahl et al. beschrieben die photochemische Umsetzung mit $\text{CpCo}(\text{CO})_2$, die jedoch anstelle der erwarteten Verbindung $\text{Cp}_3\text{Fe}_2\text{Co}(\text{CO})(\text{NO})_2$ lediglich geringe Mengen von I lieferte [7]. Wir untersuchten nun die Reaktion mit $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$.

Bei der Einwirkung von überschüssigem $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ auf $[\text{CpFeNO}]_2$ in THF tritt Ethenentwicklung auf. Aus dem Produktgemisch, das grössere Mengen Cobaltocen enthält, lässt sich ein Komplex der Summenformel $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{Co}_2\text{FeN}_2\text{O}$ (Elementaranalyse, hochauflösende MS, Isotopenverteilung) isolieren. Die schwarze, feinkristalline Verbindung löst sich nicht in Hexan, sehr wenig in Toluol und mässig gut in THF oder Chloroform mit schwarzbrauner Farbe. Die spektroskopischen Daten beweisen das Vorliegen von $\text{Cp}_3\text{Co}_2\text{Fe}(\mu_3\text{-NH})(\mu_3\text{-NO})$ (III).



Im IR-Spektrum von III (KBr) ist eine schwache, scharfe Absorptionsbande bei 3340 cm^{-1} der $\nu(\text{NH})$ -Schwingung des Nitrenliganden zuzuordnen, $\nu(\text{NO})$ -Schwingungen erscheinen bei $1405(\text{ss})$ und $1338(\text{m})\text{ cm}^{-1}$. Die π -gebundenen Fünfringe absorbieren bei $3090(\text{w})$, $1109(\text{m})$, $1055(\text{w})$, $1000(\text{m})$, $835(\text{m})$, $800(\text{s})$,

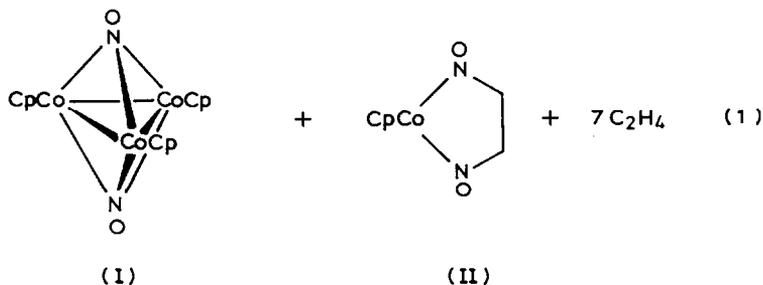


Tabelle 1

Massenspektrum von III

m/z	Ion	$I_{rel.}$	m/z	Ion	$I_{rel.}$
414	$Cp_3Co_2Fe(NH)(NO)^+$	89	174	$C_9H_7Co^+$	4.6
384	$Cp_3Co_2FeNH^+$	23	139	$CpCoNH^+$	4.9
367	$C_{15}H_{13}Co_2Fe^+$	24	130	$CoFeNH^+$	3.1
318	$C_{10}H_{10}Co_2FeN^+$	100	124	$CpCo^+$	10.7
262	$C_{10}H_{10}Co_2N^+$	9.5	121	$CpFe^+$	5.1
259	$C_{10}H_{10}CoFeN^+$	27	118	Co_2^+	3.2
247	$C_{10}H_9Co_2^+$	20	115	$CoFe^+$	6.0
243	$C_{10}H_8CoFe^+$	14	59	Co^+	7.0
189	Cp_2Co^+	96	56	Fe^+	3.2
186	Cp_2Fe^+	5.0			

678(w), 630(m) und 605(m) cm^{-1} . Im 270 MHz- 1H -NMR-Spektrum ($CDCl_3$) treten zwei scharfe Resonanzen im Verhältnis 2/1 auf; das Signal bei δ 4.54 ppm ist den beiden Co-, das bei 4.46 ppm dem Fe-gebundenen Cp-Liganden zuzuordnen. Ein NH-Signal liess sich nicht auffinden, was in Anbetracht der geringen Intensität und der zu erwartenden Verbreiterung nicht überrascht.

Das Massenspektrum (EI, 70 eV; Tabelle 1) von III steht ebenfalls im Einklang mit der vorgeschlagenen Struktur. Der primäre Zerfallsschritt führt zum $[M-NO]^+$ -Ion, das jeweils unter H-Wanderung alternativ Verlust von NH_3 oder C_5H_6 zeigt. Auch die Bildung der Fragment-Ionen Cp_2Co^+ bzw. Cp_2Fe^+ schliesst Umlagerungen ein, wie sie bei Clustern dieser Art häufig zu beobachten sind.

Die Komplexe I und III sind isoelektronisch; der Ersatz eines Co-Atoms in I durch Eisen wird über die Umwandlung eines NO-Dreielektronendonors in den 4-Elektronenliganden NH kompensiert. Ungeklärt bleibt vorerst der Ablauf dieses mit der Bildung von III verknüpften Reduktionsschrittes. Veranlasst durch vorangegangene erfolgreiche Untersuchungen zur katalytischen Hydrierung von Nitrosylkomplexen [15], führten wir die Reaktion von $[CpFeNO]_2$ mit $CpCo(C_2H_4)_2$ in Gegenwart von Wasserstoff und Raney-Nickel durch, konnten jedoch dabei keine nennenswerte Änderung der Ausbeute an III beobachten.

Ein weiteres Glied der isoelektronischen Reihe wäre der Cluster $Cp_3CoFe_2(\mu_3-NH)_2$. Ein Komplex dieser Zusammensetzung liess sich als Nebenprodukt der Synthese von III massenspektroskopisch (m/z 396; Hochofauflösung, Isotopenverteilung) nachweisen. Die nähere Charakterisierung steht aus, da eine Reinisolierung aufgrund der beim Versuch der chromatographischen Abtrennung auftretenden partiellen Zersetzung vorerst nicht gelang.

Experimentelles

Sämtliche Arbeiten müssen unter Schutzgas durchgeführt werden.

(1) *Tricyclopentadienyl-di-(μ_3 -nitrosyl)-tricobalt (I)*. In eine Lösung von 486 mg (2.7 mmol) $CpCo(C_2H_4)_2$ in 50 ml Hexan werden unter Rühren bei 20 °C innerhalb von 1.5 h 1.6 l NO eingeleitet. Die anfangs rote Lösung färbt sich unter Abscheidung schwarzer Kristalle braunschwarz. Das Gemisch wird auf eine 10 cm hoch mit Al_2O_3 (5% H_2O) beschichtete Fritte (d 4 cm) überführt. Man entfernt zunächst die leichter löslichen Produkte II mit Benzol und THF; der Komplex III

lässt sich sodann mit CHCl_3 als dunkelrote Zone eluieren. Nach Einengen der Lösung und Zusatz von Pentan fällt III feinkristallin in analysenreiner Form aus. Ausbeute 170 mg (0.393 mmol; 43.7%).

(2) *Tricyclopentadienyl- μ_3 -nitren- μ_3 -nitrosyl-dicobalt-eisen (III)*. In 500 ml THF werden 340 mg (1.126 mmol) $[\text{CpFeNO}]_2$ gelöst. Nach Zugabe von 710 mg (3.942 mmol) $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ wird die Lösung 24 h bei 20°C gerührt, wobei ca. 80 ml Gas entwickelt werden. Man engt die Lösung auf 50 ml ein, fügt 40 g Al_2O_3 (10% H_2O) zu und zieht das Solvens vollständig ab. Der Rückstand wird auf eine 3 cm weite, 30 cm lange, mit Al_2O_3 (10% H_2O) in Pentan gefüllte Säule gegeben. Zunächst wird bei -20°C mit Toluol eluiert. Eine bei 0°C mit Toluol/THF (9/1) eluierte Zone enthält verunreinigtes $\text{Cp}_3\text{CoFe}_2(\text{NH})_2$. Der Komplex III wandert schliesslich als braunschwarze Fraktion mit reinem THF bei 20°C . Nach Einengen des Eluats und Zusatz von Hexan kristallisiert er bei -78°C aus. Ausbeute 235 mg (0.568 mmol, 25%); Zers. ab. 180°C . (Gef.: C, 43.47; H, 3.73; N, 6.82; Mol.-Masse massenspektrometr., 414. $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{Co}_2\text{FeN}_2\text{O}$ ber.: C, 43.52; H, 3.90; N, 6.77% Mol.-Masse, 414.02.)

Dank. Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Untersuchungen.

Literatur

- 1 R.B. King und M.B. Bisnette, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 791.
- 2 R.C. Elder, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 1037.
- 3 J. Müller und S. Schmitt, *J. Organomet. Chem.*, 97 (1975) C54.
- 4 P.A. Dimas, R.J. Lawson und J.R. Shapley, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 281.
- 5 R.L. Bedard, A.D. Rae und L.F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 5924.
- 6 R.L. Bedard und L.F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 5942.
- 7 K.A. Kubat-Martin, A.D. Rae und L.F. Dahl, *Organometallics*, 4 (1985) 2221.
- 8 K. Jonas, E. Deffense und D. Habermann, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 729; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 716; *Angew. Chem. Suppl.*, (1983) 1005.
- 9 P.N. Becker und R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 2985.
- 10 H. Brunner und St. Loskot, *Angew. Chem.*, 83 (1971) 546; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 10 (1971) 515.
- 11 H. Brunner und St. Loskot, *J. Organomet. Chem.*, 61 (1973) 401.
- 12 H. Brunner, *J. Organomet. Chem.*, 12 (1968) 517.
- 13 H. Brunner, *J. Organomet. Chem.*, 14 (1968) 173.
- 14 J.L. Calderón, S. Fontana, E. Frauendorfer, V.W. Day und S.D.A. Iske, *J. Organomet. Chem.*, 64 (1974) C16.
- 15 J. Müller, G. Manzoni de Oliveira und J. Pickardt, *J. Organomet. Chem.*, 329 (1987) 241.