

Journal of Organometallic Chemistry, 367 (1989) 133–141
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
 JOM 09721

Reaktionen von Nitrosylkomplexen

IX *. $[(C_5H_4Me)FeCO]_3NO$ und $[(C_5Me_5)FeCO]_3NO$; Synthese und Struktur neuer Cluster mit μ_2 -CO- und μ_3 -NO-Liganden

Jörn Müller *, Ilona Sonn und Talaat Akhnoukh

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

(Eingegangen den 19. Dezember 1988)

Abstract

The compounds $[(C_5H_4Me)FeCO]_3NO$ and $[(C_5Me_5)FeCO]_3NO$ have been detected by mass spectrometry as by-products of the conventional synthesis of the relevant bis[cyclopentadienyl- μ_2 -nitrosyl-iron] complexes, and were separated by chromatography, and spectroscopically identified as compounds of the type tris[η^5 -cyclopentadienyl- μ_2 -carbonyliron]- μ_3 -nitrosyl. The structure of $[(C_5Me_5)FeCO]_3NO$ was determined by X-ray diffraction; it is analogous to that of the known isoelectronic complex $Cp_3Mn_3(NO)_4$.

Zusammenfassung

Die Verbindungen $[(C_5H_4Me)FeCO]_3NO$ und $[(C_5Me_5)FeCO]_3NO$ wurden massenspektrometrisch als Nebenprodukte der herkömmlichen Synthese der betreffenden Bis[cyclopentadienyl- μ_2 -nitrosyl-eisen]-Komplexe erkannt, chromatographisch abgetrennt und spektroskopisch als Verbindungen des Typs Tris[η^5 -cyclopentadienyl- μ_2 -carbonyleisen]- μ_3 -nitrosyl identifiziert. Die Struktur von $[(C_5Me_5)FeCO]_3NO$ wurde röntgenographisch bestimmt; sie ist der des bekannten isoelektronischen Komplexes $Cp_3Mn_3(NO)_4$ analog.

Einleitung

Die massenspektrometrische Untersuchung von Reaktionsprodukten durch sorgfältige fraktionierte Verdampfung in der Ionenquelle ist zweifellos das geig-

* VIII. Mitteilung siehe Ref. 4.

netste Mittel zum Nachweis von Begleitkomponenten, die bei der Anwendung anderer spektroskopischer Methoden allzu leicht übersehen werden. Als Beispiel sei die früher von uns beschriebene Synthese von $\text{Cp}_3\text{Co}_3(\mu_3\text{-NO})_2$ zitiert [1], die durch die Beobachtung eines im Massenspektrum von $[\text{CpCoNO}]_2$ [2,3] in geringer Intensität auftretenden Ions bei m/z 432 ausgelöst wurde. Durch Thermolyse von $[\text{CpCoNO}]_2$ in Lösung konnte der diesem Ion entsprechende Dreikerncluster dann in guter Ausbeute gezielt erhalten, später auch auf anderem Wege dargestellt [4] und durch Röntgenbeugung strukturell gesichert werden [5].

Vor kurzem hatten wir über die Bildung von $\text{Cp}_3\text{Co}_2\text{Fe}(\mu_3\text{-NH})(\mu_3\text{-NO})$ durch Umsetzung von $[\text{CpFeNO}]_2$ [6,7] mit $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ [8] berichtet, wobei als Nebenprodukt unter anderem ein Komplex der wahrscheinlichen Zusammensetzung $\text{Cp}_3\text{CoFe}_2(\mu_3\text{-NH})_2$ entstand [4]. Als nachteilig für die chromatographische Abtrennung dieser und weiterer interessant erscheinender Verbindungen erwiesen sich die geringen Löslichkeiten und die mangelhafte Kristallisationstendenz. In Fortführung dieser Arbeiten versuchten wir nun, durch Verwendung von Methyl- bzw. Pentamethylcyclopentadienyl anstelle des unsubstituierten Cp-Liganden besser lösliche und demgemäß leichter trennbare Komplexe zu erhalten. Bei der massenspektrometrischen Analyse der betreffenden, als Ausgangsmaterialien synthetisierten Bis(cyclopentadienyl-nitrosyl-eisen)-Verbindungen stießen wir wiederum auf Dreikerncluster, die Gegenstand der vorliegenden Arbeit sind.

Ergebnisse und Diskussion

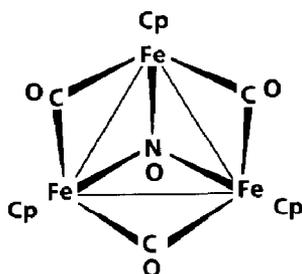
Die methylsubstituierten Derivative $[\text{Cp}'\text{FeNO}]_2$ (I; $\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me}$) und $[\text{Cp}^*\text{FeNO}]_2$ (II; $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) waren bereits bekannt und gemäß der von Brunner beschriebenen Methode [6] aus $[\text{Cp}'\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ bzw. $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ in siedendem n-Octan durch Einleiten von NO erhalten worden [9,10]. Wir synthetisierten diese Verbindungen auf analogem Wege, fanden jedoch bei der massenspektrometrischen Untersuchung der Rohprodukte durch fraktionierte Verdampfung neben den erwarteten Molekül-Ionen bei m/z 330 (I) bzw. 442 (II) auch höherkernige Spezies. Im Falle von I trat zusätzlich eine Verbindung der Zusammensetzung $\text{Cp}'_3\text{Fe}_3(\text{CO})_3\text{NO}$ (III) bei m/z 519 auf, während im Massenspektrum von II der entsprechende Komplex $\text{Cp}^*_3\text{Fe}_3(\text{CO})_3\text{NO}$ (IV) bei m/z 687 nachweisbar war. Die in Ausbeuten um 5 (III) bzw. 10% (IV) anfallenden Dreikerncluster konnten durch Chromatographie an Al_2O_3 von den zweikernigen Spezies abgetrennt und in analysenreiner Form erhalten werden. Die zur Kontrolle nochmals durchgeführte Synthese von unsubstituiertem $[\text{CpFeNO}]_2$ lieferte dagegen keinerlei Anhaltspunkte für die Bildung von $\text{Cp}_3\text{Fe}_3(\text{CO})_3\text{NO}$. Die Methylsubstitution an den Cyclopentadienyl-Liganden ist offenbar für die Entstehung der Cluster im angewandten Reaktionssystem maßgeblich, was auch aus dem Ausbeuteanstieg beim Übergang von III nach IV folgt.

Die Komplexe III und IV bilden schwarze Kristalle. Sie sind in Hexan wenig, in Ether, THF, Aceton, Toluol und Chloroform gut löslich; die Löslichkeit von IV ist gegenüber der von III generell etwas besser. Die Kristalle sind luftstabil, auch die Lösungen sind an Luft einige Tage lang haltbar.

Die Konstitution der Cluster läßt sich bereits aus den spektroskopischen Daten folgern. Die IR-Spektren (CHCl_3 -Lösung) zeigen jeweils zwei Banden im für μ_2 -CO-Brücken charakteristischen Bereich. Sie liegen für III bei 1828ss und 1770s,

für IV bei 1798ss und 1740s cm^{-1} . Die langwellige Verschiebung der Banden bei IV steht im Einklang mit dem im Vergleich zum Cp'-Liganden stärkeren Donorcharakter des Cp*-Ringes. Zugleich beweist die Zahl der $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen die lokale C_{3v} -Symmetrie der Moleküle (E- und A_1 -Banden). Die $\nu(\text{NO})$ -Schwingungen erscheinen bei 1325m für III und bei 1290m cm^{-1} für IV und weisen somit auf den μ_3 -Charakter der NO-Gruppen hin. In der isoelektronischen Verbindung $\text{Cp}_3\text{Mn}_3(\mu_2\text{-NO})_3(\mu_3\text{-NO})$ [11,12], dem ersten bekannt gewordenen Beispiel für μ_3 -Nitrosylkomplexe, liegt die betreffende Bande bei 1325 cm^{-1} .

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (270 MHz) beweisen für beide Verbindungen jeweils Äquivalenz aller drei Cyclopentadienyl-Liganden. Das AA'BB'-Spinsystem der Ringprotonen von III (C_6D_6) liefert zwei Signale bei 4.40 und 4.19 ppm mit kaum erkennbarer Aufspaltung, die Methylprotonen erscheinen als Singulett bei 1.73 ppm. Im Spektrum von IV (CDCl_3) tritt lediglich eine Methylresonanz bei 2.07 ppm als Singulett auf. Damit liegen Tris(cyclopentadienyl- μ_2 -carbonyl)- μ_3 -nitrosyl-Cluster vor.



III : Cp = $\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$;

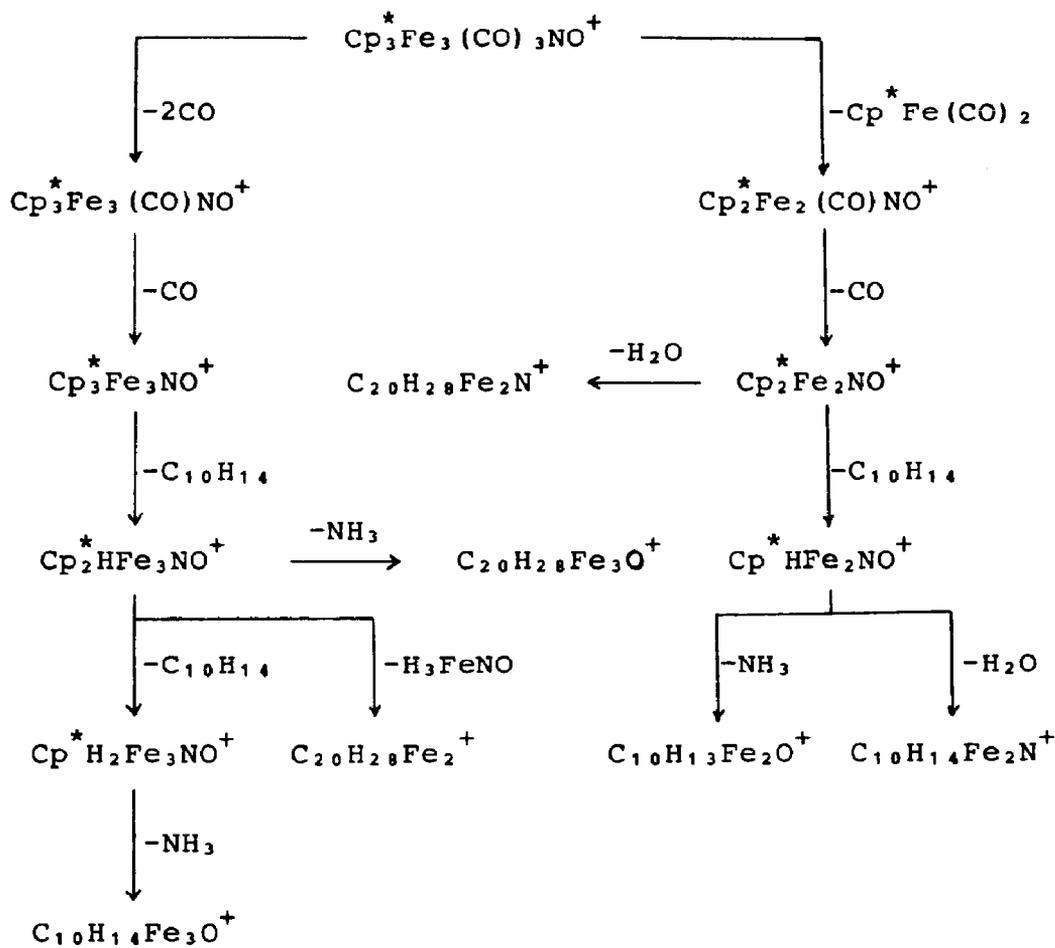
IV : Cp = C_5Me_5

Die Elektronenstoß-Massenspektren (70 eV) beider Verbindungen sind vergleichsweise kompliziert, wie am Beispiel von IV demonstriert sei. Die Zusammensetzung der in Tabelle 1 aufgeführten Ionen wurde durch Messung unter hochauflösenden Bedingungen bestätigt. Die in Schema 1 zusammengefaßten Fragmentierungsprozesse resultierten aus der Beobachtung der betreffenden metastabilen Ionen, liefern jedoch noch kein vollständiges Bild des Abbaus. Auffällig ist,

Tabelle 1

Charakteristische Ionen im Massenspektrum von IV

m/z	Ion	$I_{\text{rel.}}$	m/z	Ion	$I_{\text{rel.}}$
687	$\text{Cp}_3^*\text{Fe}_3(\text{CO})_3\text{NO}^+$	36	318	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{Fe}_3\text{O}^+$	14
631	$\text{Cp}_3^*\text{Fe}_3(\text{CO})\text{NO}^+$	2.0	317	$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{Fe}_3\text{N}^+$	12
603	$\text{Cp}_3^*\text{Fe}_3\text{NO}^+$	33	316	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Fe}_3\text{O}^+$	23
469	$\text{Cp}_2^*\text{HFe}_3\text{NO}^+$	12	314	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Fe}_3\text{O}^+$	12
452	$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{Fe}_3\text{O}^+$	9.5	278	$\text{Cp}^*\text{HFe}_2\text{NO}^+$	14
440	$\text{Cp}_2^*\text{Fe}_2(\text{CO})\text{NO}^+$	55	261	$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{Fe}_2\text{O}^+$	29
412	$\text{Cp}_2^*\text{Fe}_2\text{NO}^+$	100	260	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{Fe}_2\text{N}^+$	17
394	$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{Fe}_2\text{N}^+$	17	259	$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{Fe}_2\text{O}^+$	14
380	$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{Fe}_2^+$	53	221	Cp^*FeNO^+	4.1
335	$\text{Cp}^*\text{H}_2\text{Fe}_3\text{NO}^+$	21	191	Cp^*Fe^+	15
326	Cp_2^*Fe^+	18	56	Fe^+	4.7



Schema 1.

daß bevorzugt drei- und zweikernige Spezies auftreten und in diesen überwiegend der NO-Ligand bzw. daraus durch H₂O- oder NH₃-Eliminierung entstandene N- und O-Atome enthalten sind, die jeweils wieder Brückenfunktionen ausüben dürften, was die Stabilitäten der mehrkernigen Ionen erklären könnte. Im Massenspektrum von III erscheinen analoge Fragmente; es liefert zugleich Hinweise für eine im Vergleich zu IV verringerte Stabilität des Clusters. Die relative Intensität des Molekül-Ions beträgt lediglich 12, den Basispeak bildet andererseits das durch Umlagerung entstandene Fragment Cp₂'Fe⁺.

Der Cluster IV wurde einer Röntgenbeugungsanalyse unterworfen. Er kristallisiert tetragonal, Raumgruppe P4₁2₁2 mit 8 Formeleinheiten in der Elementarzelle; *a*, *b* 1588.6(5), *c* 2426.6(14) pm, *V* 6123.9 · 10⁶ pm³, ρ_{ber} 1.49 g cm⁻³. Mit einem Syntex P2₁ Vierkreisdiffraktometer wurden unter Verwendung von Mo-K_α-Strahlung (Graphitmonochromator) 5379 symmetrieunabhängige Reflexe gemessen (ω-Scan), von denen 3739 mit *F*₀ > 4σ(*F*₀) für die Verfeinerung herangezogen wurden; 373 verfeinerte Parameter, Auswertprogramm SHELX-76; Restelektronendichte 0.75 · 10⁻⁶ e pm⁻³; *R* 0.0551, *R*_w 0.0494. Es wurde eine Absorptionskorrektur

Tabelle 2

Atomparameter von IV ^a

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U_{eq}</i>
Fe(1)	0.28164(6)	0.28273(6)	0.19135(3)	0.0275
Fe(2)	0.21478(6)	0.21885(6)	0.27609(3)	0.0246
Fe(3)	0.12309(6)	0.27943(7)	0.20046(4)	0.0255
C(1)	0.1343(4)	0.3068(5)	0.2782(3)	0.0311
C(2)	0.2917(4)	0.3118(4)	0.2670(3)	0.0321
C(3)	0.1996(5)	0.3716(5)	0.1930(3)	0.0381
N	0.2046(3)	0.1931(3)	0.2005(2)	0.0247
O(1)	0.1026(4)	0.3546(3)	0.3097(2)	0.0547
O(2)	0.3280(3)	0.3608(3)	0.2953(2)	0.0475
O(3)	0.1973(3)	0.4469(3)	0.1920(2)	0.0549
O(4)	0.2026(3)	0.1216(3)	0.1771(2)	0.0268
C(11)	0.0503(4)	0.2485(5)	0.1256(3)	0.0371
C(12)	0.0462(5)	0.3357(5)	0.1364(3)	0.0375
C(13)	0.0098(5)	0.3500(5)	0.1892(4)	0.0427
C(14)	-0.0084(4)	0.2668(5)	0.2115(3)	0.0381
C(15)	0.0163(4)	0.2061(4)	0.1718(3)	0.0312
C(16)	0.0768(5)	0.2068(6)	0.0738(3)	0.0581
C(17)	0.0650(6)	0.4033(6)	0.0948(4)	0.0778
C(18)	-0.0113(6)	0.4314(5)	0.2140(4)	0.0865
C(19)	-0.0580(5)	0.2523(6)	0.2631(3)	0.0598
C(20)	0.0005(5)	0.1139(5)	0.1745(4)	0.0516
C(21)	0.3278(5)	0.3304(5)	0.1156(3)	0.0399
C(22)	0.3358(4)	0.2428(5)	0.1135(3)	0.0369
C(23)	0.3914(4)	0.2185(5)	0.1558(3)	0.0363
C(24)	0.4171(4)	0.2929(6)	0.1843(3)	0.0427
C(25)	0.3766(5)	0.3627(5)	0.1597(4)	0.0471
C(26)	0.2828(6)	0.3843(6)	0.0729(3)	0.0701
C(27)	0.2987(5)	0.1835(6)	0.0728(3)	0.0602
C(28)	0.4222(6)	0.1319(5)	0.1652(4)	0.0670
C(29)	0.4861(5)	0.2979(7)	0.2271(4)	0.0759
C(30)	0.3944(6)	0.4521(5)	0.1743(4)	0.0765
C(31)	0.1567(5)	0.1685(5)	0.3496(3)	0.0396
C(32)	0.2334(4)	0.2082(5)	0.3626(3)	0.0349
C(33)	0.2993(4)	0.1661(4)	0.3345(3)	0.0317
C(34)	0.2630(4)	0.0991(4)	0.3048(3)	0.0292
C(35)	0.1757(5)	0.1008(4)	0.3136(3)	0.0301
C(36)	0.3086(5)	0.0319(4)	0.2724(3)	0.0381
C(37)	0.3912(4)	0.1806(5)	0.3425(3)	0.0468
C(38)	0.2439(5)	0.2825(5)	0.4019(3)	0.0593
C(39)	0.0738(5)	0.1853(6)	0.3764(3)	0.0610
C(40)	0.1149(5)	0.0368(5)	0.2900(3)	0.0431

^a Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzte Ziffer.

durchgeführt. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 2–4 und in Fig. 1 zusammengestellt *.

Strukturell bestehen sehr enge Beziehungen zwischen den isoelektronischen Verbindungen IV, oben erwähntem $\text{Cp}_3\text{Mn}_3(\mu_2\text{-NO})_3(\mu_3\text{-NO})$ (A) [12] und dem

* Der vollständige Datensatz wurde hinterlegt beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter der Nr. CSD 53617.

Tabelle 3

Bindungslängen (pm) von IV ^a

Fe(1)–Fe(2)	252.7(1)	C(11)–C(12)	141.2(11)	C(31)–Fe(2)	216.1(7)
Fe(2)–Fe(3)	253.3(1)	C(12)–C(13)	142.4(11)	C(32)–Fe(2)	212.6(6)
Fe(3)–Fe(1)	252.9(1)	C(13)–C(14)	145.8(11)	C(33)–Fe(2)	212.3(7)
		C(14)–C(15)	141.9(10)	C(34)–Fe(2)	216.5(7)
		C(15)–C(11)	141.4(10)	C(35)–Fe(2)	217.5(7)
N–Fe(1)	189.1(5)	C(11)–C(16)	148.3(11)		
N–Fe(2)	188.7(5)	C(12)–C(17)	150.4(12)	C(31)–C(32)	140.9(10)
N–Fe(3)	188.6(5)	C(13)–C(18)	146.5(12)	C(32)–C(33)	141.7(10)
N–O(4)	126.9(7)	C(14)–C(19)	149.7(10)	C(33)–C(34)	140.8(10)
		C(15)–C(20)	148.7(10)	C(34)–C(35)	140.3(10)
C(1)–Fe(2)	189.4(7)			C(35)–C(31)	141.6(10)
C(1)–Fe(3)	194.3(7)	C(21)–Fe(1)	212.0(8)	C(31)–C(39)	149.3(11)
C(1)–O(1)	119.1(9)	C(22)–Fe(1)	217.1(7)	C(32)–C(38)	152.6(10)
		C(23)–Fe(1)	219.7(7)	C(33)–C(37)	149.2(10)
C(2)–Fe(1)	190.0(7)	C(24)–Fe(1)	216.4(7)	C(34)–C(36)	151.3(10)
C(2)–Fe(2)	192.9(7)	C(25)–Fe(1)	211.7(8)	C(35)–C(40)	151.6(10)
C(2)–O(2)	118.7(9)				
		C(21)–C(22)	139.9(11)		
C(3)–Fe(1)	192.2(8)	C(22)–C(23)	140.8(10)		
C(3)–Fe(3)	191.3(8)	C(23)–C(24)	142.9(12)		
C(3)–O(3)	119.6(9)	C(24)–C(25)	141.3(12)		
		C(25)–C(21)	142.0(11)		
C(11)–Fe(3)	220.9(8)	C(21)–C(26)	152.2(12)		
C(12)–Fe(3)	217.0(8)	C(22)–C(27)	148.6(11)		
C(13)–Fe(3)	213.9(8)	C(23)–C(28)	147.8(11)		
C(14)–Fe(3)	211.5(7)	C(24)–C(29)	151.2(11)		
C(15)–Fe(3)	217.3(7)	C(25)–C(30)	149.0(12)		

^a Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzten Ziffern.

Tabelle 4

Ausgewählte Bindungswinkel (°) von IV ^a

Fe(3)–Fe(1)–Fe(2)	60.1(0)	C(1)–Fe(2)–Fe(3)	49.5(2)
Fe(3)–Fe(2)–Fe(1)	60.0(0)	C(1)–Fe(3)–Fe(2)	47.9(2)
Fe(2)–Fe(3)–Fe(1)	59.9(0)	Fe(3)–C(1)–Fe(2)	82.6(3)
		O(1)–C(1)–Fe(2)	140.6(6)
N–Fe(1)–Fe(2)	48.0(2)	O(1)–C(1)–Fe(3)	136.7(6)
N–Fe(2)–Fe(1)	48.1(2)		
N–Fe(1)–Fe(3)	47.9(2)	C(2)–Fe(1)–Fe(2)	49.2(2)
N–Fe(3)–Fe(1)	48.1(2)	C(2)–Fe(2)–Fe(1)	48.2(2)
N–Fe(2)–Fe(3)	47.8(2)	Fe(2)–C(2)–Fe(1)	82.6(3)
N–Fe(3)–Fe(2)	47.9(2)	O(2)–C(2)–Fe(1)	139.4(6)
		O(2)–C(2)–Fe(2)	138.0(6)
Fe(2)–N–Fe(1)	84.0(2)		
Fe(3)–N–Fe(1)	84.1(2)	C(3)–Fe(1)–Fe(3)	48.6(2)
Fe(3)–N–Fe(2)	84.3(2)	C(3)–Fe(3)–Fe(1)	48.9(2)
		Fe(3)–C(3)–Fe(1)	82.5(3)
O(4)–N–Fe(1)	129.6(4)	O(3)–C(3)–Fe(1)	139.0(6)
O(4)–N–Fe(2)	129.1(4)	O(3)–C(3)–Fe(3)	138.4(6)
O(4)–N–Fe(3)	129.3(4)		

^a Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzte Ziffer.

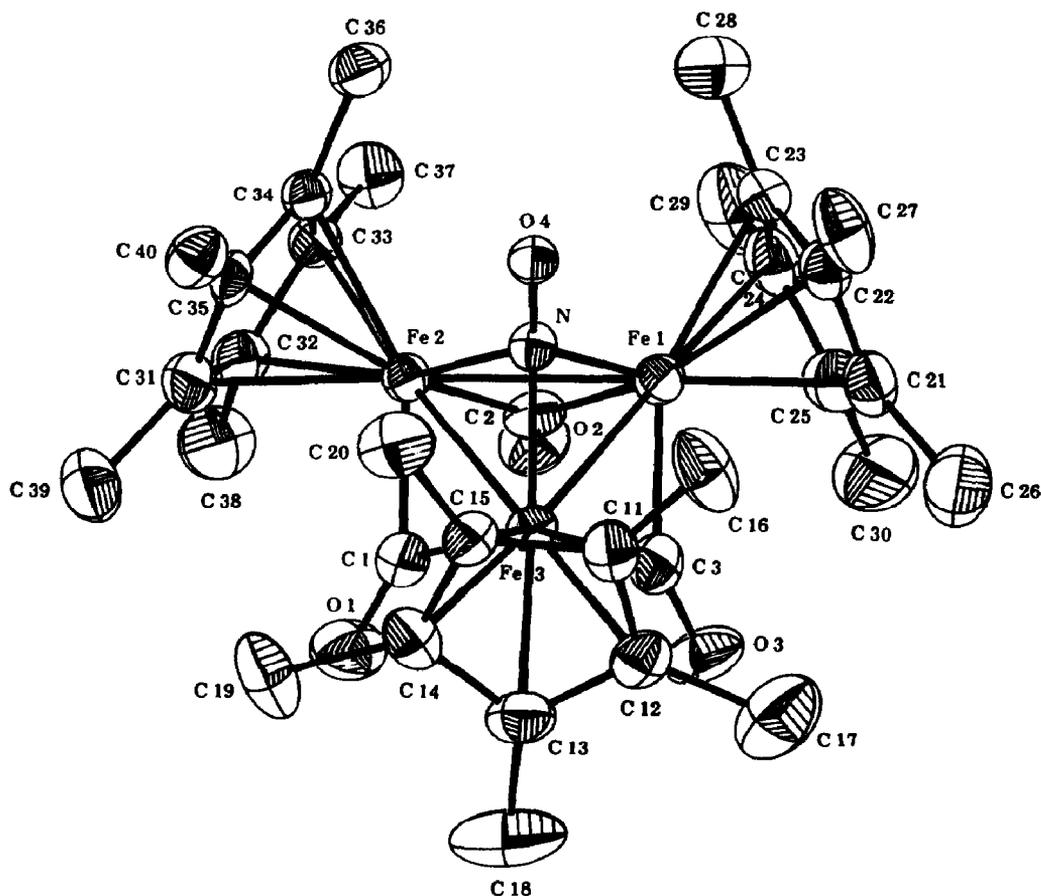


Fig. 1. ORTEP-Ansicht des Moleküls IV ohne H-Atome.

kürzlich beschriebenen Bindeglied zwischen IV und A, nämlich $\text{Cp}'\text{MnFe}_2\text{Cp}_2(\mu_2\text{-CO})_2(\mu_2\text{-NO})(\mu_3\text{-NO})$ (**B**) [13]. Die Eisenatome in IV bilden ein nahezu ideales gleichseitiges Dreieck mit einem mittleren Fe-Fe-Abstand von 253.0 ± 0.3 pm und Winkeln von $60.0 \pm 0.1^\circ$. Die mittlere $\mu_3\text{-N-Fe}$ -Bindungslänge von 188.8 pm ist vergleichbar den betreffenden Werten in **A** (192.9) und **B** (190.0). Der $\mu_3\text{-N-O}$ -Abstand von 126.9 pm (**A** 124.7; **B** 125.4) ist nur wenig größer als für $\mu_2\text{-NO}$ -Brücken beschriebene Werte, z.B. $[\text{CpCoNO}]_2$ 118.7 [3], **A** sowie **B** 121.2 pm.

Die gegenseitige Anordnung der Cp^* - und der $\mu\text{-CO}$ -Liganden um die Fe_3NO -Pyramide herum folgt dem Prinzip minimaler sterischer Hinderung. Die drei Cp^* -Ringebenen stehen nicht senkrecht auf der durch die Fe-Atome aufgespannten Fläche, sondern sind aus dieser Lage um durchschnittlich 10.6° zum $\mu_3\text{-NO}$ -Liganden hingeneigt. Andererseits sind die Carbonyl-C- Fe_2 -Dreiecke um ca. 60° aus der Fe_3 -Fläche zur dem NO-Liganden abgewandten Seite hin abgewinkelt. Bei **A** betragen die entsprechenden Winkel im Mittel 16.9 bzw. 47.2° . Diese Gegenüberstellung läßt klar den sterischen Effekt der Methylsubstitution an den Fünfringen erkennen, der zur $\mu_3\text{-NO}$ -Gruppe eine geringere Annäherung erlaubt und die CO-Brücken stärker abdrängt, als dies im Falle von **A** mit den $\mu_2\text{-NO}$ -Brücken geschieht. Dabei sind die mittleren Metall-C-Abstände zu den Cp^* -Ringen in IV (215.5) und zu den Cp-Liganden in **A** (215.2 pm) praktisch gleich.

Das fehlende Glied in der isoelektronischen und isostrukturellen Reihe B – A – IV wäre der Cluster $\text{Cp}_3\text{FeMn}_2(\mu_2\text{-CO})(\mu_2\text{-NO})_2(\mu_3\text{-NO})$, um dessen Synthese wir uns gegenwärtig bemühen. Jedenfalls können angesichts der sich in jüngerer Zeit mehrenden neuen Beispiele für μ_3 -Nitrosylcluster diese kaum noch zu den Raritäten gezählt werden.

Experimentelles

Sämtliche Arbeiten müssen unter Schutzgas durchgeführt werden.

(1) *Tris(μ_2 -carbonyl- η^5 -methylcyclopentadienyleisen)- μ_3 -nitrosyl (III)*

In eine siedende Lösung von 3.82 g (10 mmol) $[\text{Cp}'\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ (Aldrich-Chemie) in 80 ml n-Octan werden unter Rühren innerhalb von 3 h 1.6 l NO eingeleitet. Die Lösung verfärbt sich braunschwarz, am Kolbenrand scheiden sich schwarze Kristalle ab. Nach Abkühlen wird über eine D4-Fritte abfiltriert; den Frittenrückstand nimmt man in der erforderlichen Menge Toluol auf und chromatographiert an Al_2O_3 (5% H_2O) mit einem Ether/Toluol-Gemisch (1/1) über eine 20 cm lange und 2 cm weite Säule. Aus der tiefgrünen ersten Fraktion erhält man 2.06 g (62.4%) I. Die folgende olivfarbene Zone liefert 167 mg (4.8%) III; zu weiterer Reinigung kann aus Ether bei -78°C umkristallisiert werden; Schmp. 138°C . (Gef.: C, 48.43; H, 3.98; N, 2.65; Mol.-Masse massenspektrometr., 519. $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{Fe}_3\text{NO}_4$ ber.: C, 48.60; H, 4.08; N, 2.70%; Mol.-Masse, 518.94).

(2) *Tris(μ_2 -carbonyl- η^5 -pentamethylcyclopentadienyleisen)- μ_3 -nitrosyl (IV)*

4.94 g (10 mmol) $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ [14] werden in 60 ml n-Octan gelöst und unter NO-Atmosphäre zum Sieden erhitzt. Stündlich wird neu NO eingeleitet; die gesamte Reaktionszeit beträgt ca. 20 h, wobei eine schwarzbraune Lösung entsteht. Nach Abziehen des Solvens wird der Rückstand in einer Soxhlet-Apparatur mit CH_2Cl_2 extrahiert, das CH_2Cl_2 anschließend abgezogen und das Produkt in wenig Toluol aufgenommen. Man chromatographiert an Al_2O_3 (7% H_2O) über eine 15 cm lange und 2 cm weite, mit Hexan gefüllte Säule. Mit Toluol löst sich vom Säulenkopf eine schwarze Zone, die sodann (entgegen der üblichen Elutionsfolge) mit Hexan weiter entwickelt wird. Ein gelber Vorlauf wird verworfen, aus der folgenden schwarzen Zone gewinnt man 3.36 g (76%) II. Mit Toluol erhält man anschließend eine braunschwarze Zone, die 476 mg (10.4%) IV liefert; Schmp. $> 320^\circ\text{C}$. (Gef.: C, 58.13; H, 6.83; N, 2.05; Mol.-Masse massenspektrometr., 687. $\text{C}_{33}\text{H}_{45}\text{Fe}_3\text{NO}_4$ ber.: C, 57.67; H, 6.60; N, 2.04%; Mol.-Masse, 687.26).

Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Hilfe.

Literatur

- 1 J. Müller und S. Schmitt, *J. Organomet. Chem.*, 97 (1975) C54.
- 2 H. Brunner, *J. Organomet. Chem.*, 12 (1968) 517.
- 3 I. Bernal, J.D. Korp, G.M. Reisner und W.A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, 139 (1977) 321.
- 4 J. Müller, G. Manzoni de Oliveira und I. Sonn, *J. Organomet. Chem.*, 340 (1988) C15.

- 5 K.A. Kubat-Martin, A.D. Rae und L.F. Dahl, *Organometallics*, 4 (1985) 2221.
- 6 H. Brunner, *J. Organomet. Chem.*, 14 (1968) 173.
- 7 J.L. Calderon, S. Fontana, E. Frauendorfer, V.W. Day und S.D.A. Iske, *J. Organomet. Chem.*, 64 (1974) C16.
- 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 K.A. Kubat-Martin, M.E. Barr, B. Spencer und L.F. Dahl, *Organometallics*, 6 (1987) 2570.
- 10 B.N. Diel, *J. Organomet. Chem.*, 284 (1985) 257.
- 11 R.B. King und M.B. Bisnette, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 791.
- 12 R.C. Elder, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 1037.
- 13 K.A. Kubat-Martin, B. Spencer und L.F. Dahl, *Organometallics*, 6 (1987) 2580.
- 14 R.B. King und M.B. Bisnette, *J. Organomet. Chem.*, 8 (1967) 287.