

Journal of Organometallic Chemistry, 414 (1991) 381–391
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 21842

Reaktionen von Nitrosylkomplexen

X *. Synthese und Struktur von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_4\text{Co}_2\text{Fe}_2\text{-}(\mu_3\text{-NO})_2$ sowie von dreikernigen Methylcyclopentadienyl-Heterometallclustern mit $\mu_3\text{-NH-}$ und $\mu_3\text{-NO-}$ Liganden

Jörn Müller *, Ilona Sonn und Talaat Akhnouk

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin, Straße des 17. Juni 135, W-1000 Berlin 12 (Deutschland)

(Eingegangen den 1. März 1991)

Abstract

The reactions of $[\text{Cp}'\text{Fe}(\mu\text{-NO})]_2$ with excess $\text{Cp}'\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ ($\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$) in toluene or THF under mild thermal or photochemical conditions yield the isoelectronic clusters $\text{Cp}'_3\text{Co}_2\text{Fe}(\mu_3\text{-NH})(\mu_3\text{-NO})$ (II) and $\text{Cp}'_3\text{CoFe}_2(\mu_3\text{-NH})_2$ (III) together with $\text{Cp}'_4\text{Co}_2\text{Fe}_2(\mu_3\text{-NO})_2$ (VI) as main products. The novel compounds were separated by chromatography and characterized by IR, ^1H NMR, and mass spectra. The X-ray diffraction analysis of the tetranuclear cluster VI shows the NO ligands to bridge the two CoFe_2 faces of an ideal Co_2Fe_2 tetrahedron. The complexes $\text{Cp}'_3\text{Co}_3(\mu_3\text{-NO})_2$ (I), $\text{Cp}'_3\text{Co}_2(\mu_3\text{-CCH}_3)_2$ (V), and the very labile 49-electron compound $\text{Cp}'_3\text{Co}_2\text{Fe}(\mu_3\text{-NH})_2$ (IV) were identified as by-products of the reaction.

Zusammenfassung

Die Reaktionen von $[\text{Cp}'\text{Fe}(\mu\text{-NO})]_2$ mit überschüssigem $\text{Cp}'\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ in Toluol oder THF unter milden thermischen oder photochemischen Bedingungen liefern die isoelektronischen Cluster $\text{Cp}'_3\text{Co}_2\text{-Fe}(\mu_3\text{-NH})(\mu_3\text{-NO})$ (II) und $\text{Cp}'_3\text{CoFe}_2(\mu_3\text{-NH})_2$ (III) zusammen mit $\text{Cp}'_4\text{Co}_2\text{Fe}_2(\mu_3\text{-NO})_2$ (VI) als Hauptprodukte. Die neuartigen Verbindungen wurden chromatographisch abgetrennt und durch IR-, $^1\text{H-NMR-}$ und Massenspektren charakterisiert. Die Röntgenbeugungsanalyse des vierkernigen Clusters VI zeigt, daß die NO-Liganden die beiden CoFe_2 -Flächen eines idealen Co_2Fe_2 -Tetraeders überbrücken. Die Komplexe $\text{Cp}'_3\text{Co}_3(\mu_3\text{-NO})_2$ (I), $\text{Cp}'_3\text{Co}_2(\mu_3\text{-CCH}_3)_2$ (V) sowie die sehr labile 49-Elektronen-Verbindung $\text{Cp}'_3\text{Co}_2\text{Fe}(\mu_3\text{-NH})_2$ (IV) wurden als Nebenprodukte der Reaktionen identifiziert.

Einleitung

Das labile Jonas-Reagens $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ [1] wurde von uns bereits mehrfach als CpCo -Baustein zur Synthese von Cyclopentadienyl-metallnitrosyl-Clustern einge-

* IX. Mitteilung siehe Ref. 6.

setzt. So konnte ursprünglich durch Thermolyse von $[\text{CpCo}(\mu\text{-NO})]_2$ erhaltenes $\text{Cp}_3\text{Co}_3(\mu_3\text{-NO})_2$ [2] durch Umsetzung von $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ mit NO dargestellt werden [3]. Ebenso gelang die Addition von CpCo-Fragmenten an die in $[\text{CpFe}(\mu\text{-NO})]_2$ [4] röntgenstrukturanalytisch nachgewiesene Fe-Fe-Doppelbindung [5]; aus dem Reaktionsgemisch wurde die Verbindung $\text{Cp}_3\text{Co}_2\text{Fe}(\mu_3\text{-NH})(\mu_3\text{-NO})$ rein abgetrennt und charakterisiert [3]. Daneben ließ sich ein Komplex der wahrscheinlichen Zusammensetzung $\text{Cp}_3\text{CoFe}_2(\mu_3\text{-NH})_2$ nachweisen. Seine Reinisolierung scheiterte an der geringen Löslichkeit und zugleich einer gewissen Labilität gegenüber den für die chromatographische Abtrennung in Betracht kommenden Adsorbentien.

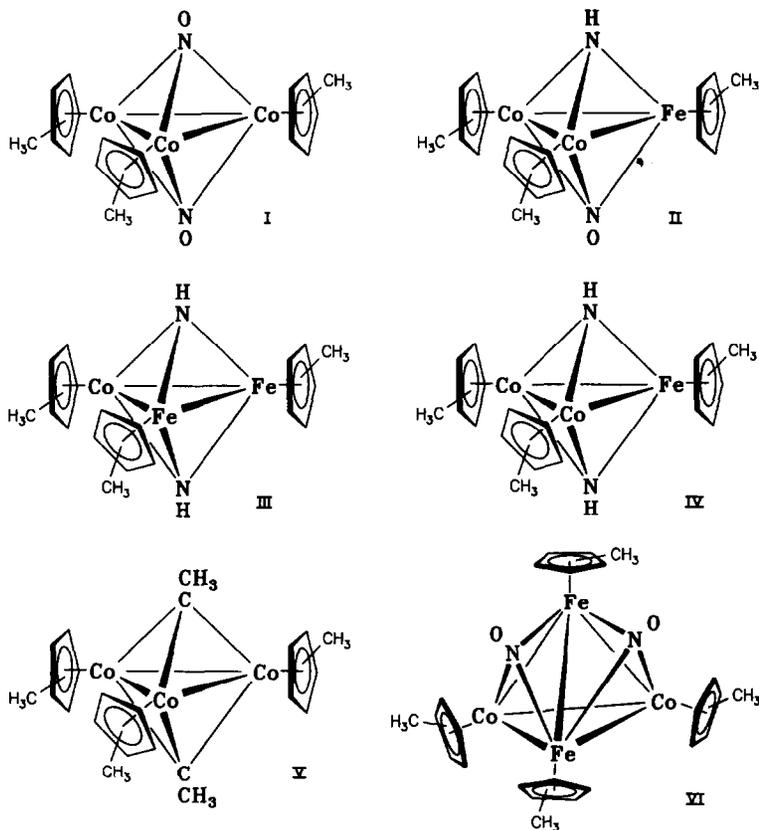
Wir wiederholten nun die zuletzt genannte Reaktion mit den entsprechenden Methylcyclopentadienyl-Verbindungen aus zwei Gründen. Zum einen war eine wesentlich bessere Löslichkeit und damit einfacher durchzuführende Trennung zu erwarten. Andererseits konnte mit einer Änderung der Produktverteilung bzw. mit neu auftretenden Spezies gerechnet werden. Als Beispiel für letztere Möglichkeit sei auf den unterschiedlichen Verlauf der Reaktionen von $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ und $[\text{Cp}'\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ ($\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$) mit NO verwiesen; während in beiden Fällen die zweikernigen $\mu\text{-NO}$ -Komplexe entstehen, beobachtet man beim methylsubstituierten Derivat auch die Bildung von $[\text{Cp}'\text{Fe}(\mu\text{-CO})]_3(\mu_3\text{-NO})$ [6].

Präparative Ergebnisse

Die Umsetzung von $[\text{Cp}'\text{Fe}(\mu\text{-NO})]_2$ [6,7] mit überschüssigem $\text{Cp}'\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ in Toluol oder THF liefert nach 24-stündigem Rühren bei Raumtemperatur oder nach 2-stündiger Bestrahlung mit einer Hg-Hochdrucklampe unter Gasentwicklung und vollständigem Verbrauch der Eisennitrosyl-Verbindung ein komplexes Reaktionsgemisch. Aus diesem konnten chromatographisch als Hauptkomponenten die neuen Verbindungen II, III und VI analysenrein abgetrennt und vollständig charakterisiert werden; I, IV und V entstehen in geringer Ausbeute, wurden nicht rein isoliert und lediglich auf spektroskopischem Wege identifiziert.

Die Komplexe I, II, III und V stellen jeweils 48-Elektronensysteme dar, gehorchen wie der 60-Elektronencluster VI der Edelgasregel und zeigen demgemäß Diamagnetismus. Dagegen handelt es sich bei IV um eine paramagnetische 49-Elektronenspezies; die Verbindung ist im Gegensatz zu den anderen äußerst labil. Ein zu IV isoelektronischer Komplex, $\text{Cp}'_3\text{Co}_3(\mu_3\text{-NH})(\mu_3\text{-NO})$, wurde übrigens von Dahl beschrieben [8].

Der Reaktionsweg zu III und VI läßt sich plausibel über die durch Anlagerung einer $\text{Cp}'\text{Co}$ -Einheit an $[\text{Cp}'\text{Fe}(\mu\text{-NO})]_2$ entstandene, labile 46-Elektronen-Zwischenstufe $\text{Cp}'_3\text{CoFe}_2(\mu_3\text{-NO})_2$ deuten. Parallelen hierzu finden sich etwa in den Umsetzungen von $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\mu\text{-CO})]_2$ ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) mit $\text{Cp}^*\text{M}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}$), die zu den 46-Elektronenkomplexen $\text{Cp}^*_3\text{Rh}_2\text{M}(\mu_3\text{-CO})_2$ führen [9]. Kürzlich gelang auch die Synthese von in Lösung zu spontaner Zersetzung neigendem $\text{Cp}_3\text{Co}_3(\mu_3\text{-CO})_2$ auf analoge Weise [10]. In unserem Falle stabilisiert sich die ungesättigte Zwischenstufe entweder durch Aufnahme eines weiteren $\text{Cp}'\text{Co}$ -Fragmentes, wobei VI entsteht, oder durch Reduktion der $\mu_3\text{-NO}$ - zu $\mu_3\text{-NH}$ -Liganden unter Bildung von III. Die Herkunft des Wasserstoffs ist vorläufig nicht eindeutig geklärt. In perdeutierten Lösungsmitteln durchgeführte Umsetzungen zeigten, daß das Solvens als H-Quelle ausscheidet; wir nehmen an, daß diese Rolle dem Ethen zukommt.



Die Bildung des von Dahl [11] früher auf anderem Wege erhaltenen Komplexes I sowie der Verbindung II, deren unsubstituiertes Analogon wir bereits beschrieben haben [3], weist auf die Beteiligung weiterer Prozesse am Reaktionsgeschehen hin. Neben einer Reorganisation von Clusterfragmenten sind hier NO-Übertragungen zu diskutieren. Hinweise auf einen möglichen NO-Transfer liefert auch im Rohprodukt der Umsetzung von $[\text{Cp}'\text{Fe}(\mu\text{-NO})]_2$ mit $\text{Cp}'\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ in geringer Menge auftretendes, jedoch massenspektrometrisch eindeutig nachweisbares $[\text{Cp}'\text{Co}(\mu\text{-NO})]_2$. Der Cluster IV entsteht wahrscheinlich unter Reduktion des μ_3 -NO-Liganden unmittelbar aus II.

Der Komplex V war bereits ebenso wie die unsubstituierte Verbindung $\text{Cp}_3\text{Co}_3(\text{CCH}_3)_2$ bei der Umsetzung von $\text{Cp}'\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ bzw. $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ mit molekularem Wasserstoff neben anderen mehrkernigen Spezies erhalten, jedoch nicht näher charakterisiert worden [12]. Das entsprechende Derivat $\text{Cp}'^*_3\text{Co}_3(\text{CCH}_3)_2$ wurde schon 1983 als Thermolyseprodukt von $\text{Cp}'^*\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ beschrieben [13]. Es besteht Grund zu der Annahme, daß auch V durch Zersetzung direkt aus $\text{Cp}'\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ entsteht. Seine Bildung hängt dabei vom Solvens ab, denn V wurde nur bei der Umsetzung in THF, nicht dagegen in Toluol beobachtet. Da in Gegenwart von V die Verbindung III chromatographisch nur schwer in reiner Form abtrennbar ist, empfiehlt sich zur Gewinnung von III Toluol als Reaktionsmedium.

Die Komplexe I–VI bilden jeweils schwarze Kristalle; I und VI sind in fester Form weitgehend, die übrigen lediglich kurzzeitig luftstabil. I und VI lösen sich nur in polaren oder aromatischen Solventien (Ether, THF, Toluol), die anderen Verbindungen sind auch in Hexan mäßig bis gut löslich; die Lösungen sind empfindlich gegen Luftsauerstoff, im Falle von IV erfolgt kontinuierliche Zersetzung selbst unter Schutzgas, weshalb eine chromatographische Reinigung hier ausscheidet.

Spektroskopische Daten

Abgesehen von der Röntgenstrukturanalyse im Falle von VI gründet sich die Konstitutionsermittlung der Komplexe auf die IR-, NMR- und Massenspektren.

In den IR-Spektren (KBr) sind neben den Absorptionen der Cp'-Ringe, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll, die $\nu(\text{NO})$ - bzw. $\nu(\text{NH})$ -Schwingungen von Interesse. Während die unsubstituierten Verbindungen $\text{Cp}_3\text{Co}_3(\mu_3\text{-NO})_2$ und $\text{Cp}_3\text{Co}_2\text{Fe}(\mu_3\text{-NH})(\mu_3\text{-NO})$ erwartungsgemäß je nur eine intensive $\nu(\text{NO})$ -Bande bei 1405 bzw. 1338 cm^{-1} zeigen, erscheinen bei den entsprechenden Cp'-Komplexen I und II im betreffenden Bereich jeweils drei starke Absorptionen vergleichbarer Intensitäten. Sie liegen für I bei 1401, 1376 und 1361, für II bei 1402, 1372 und 1357 cm^{-1} . Dahl führt diesen Umstand im Falle von I auf das Vorliegen mehrerer Cp'-Rotamerer im Komplex zurück [11]. Der Vierkerncluster VI zeigt eine sehr starke $\nu(\text{NO})$ -Absorption bei 1313 sowie eine starke bei 1342 mit einer Schulter bei 1355 cm^{-1} . Die $\nu(\text{NH})$ -Schwingung des $\mu_3\text{-NH}$ -Liganden erscheint als scharfe, schwache Bande bei 3340 (II) bzw. 3337 cm^{-1} (III).

In Tabelle 1 sind die $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Komplexe zusammengefaßt, ausgenommen ist die paramagnetische Verbindung IV, die unter üblichen Aufnahmebedingungen kein NMR-Spektrum liefert. Die AA'BB'-Systeme der Cp'-Liganden geben sich mit Ausnahme von VI jeweils durch zwei Signale zu erkennen, die keine weitere Aufspaltung zeigen. Die Zuordnungen dieser Resonanzen bei den bimetallicischen Komplexen II und III folgen unmittelbar aus den relativen Intensitäten. Ein Vergleich der mittleren δ -Werte der Co-gebundenen AA'BB'-Systeme (I, 4.46; II, 4.27; III, 4.07; V, 4.24 ppm) läßt auf folgende Reihe abnehmender Akzeptorstärken der Brückenliganden schließen: $\mu_3\text{-NO} > \mu_3\text{-CCH}_3 > \mu_3\text{-NH}$.

Tabelle 1

$^1\text{H-NMR}$ -Daten ^a der Komplexe I–III, V–VI

Komplex	
I	4.52 (6H, Cp'-H); 4.40 (6H, Cp'-H); 1.78 (9H, Cp'-CH ₃)
II	4.42 (4H, CoCp'-H); 4.25 (2H, FeCp'-H); 4.12 (4H, CoCp'-H); 3.92 (2H, FeCp'-H); 1.84 (9H, Cp'-CH ₃)
III	4.21 (4H, FeCp'-H); 4.14 (4H, FeCp'-H); 4.10 (2H, CoCp'-H); 4.03 (2H, CoCp'-H); 1.61 (3H, CoCp'-CH ₃); 1.58 (6H, FeCp'-CH ₃)
V	4.86 (6H, $\mu_3\text{-C-CH}_3$); 4.27 (6H, Cp'-H); 4.21 (6H, Cp'-H); 1.63 (9H, Cp'-CH ₃)
VI	5.25 (4H, FeCp'-H); 4.17 (8H, CoCp'-H); 4.02 (4H, FeCp'-H); 1.77 (6H, Cp'-CH ₃); 1.54 (6H, Cp'-CH ₃)

Tabelle 2

Massenspektrum von I

m/z	Ion	I_{rel}	m/z	Ion	I_{rel}
474	M^+	27	274	$C_{12}H_{12}Co_2^+$	3.7
444	$[M-NO]^+$	5.0	271	$C_{12}H_9Co_2^+$	5.2
426	$[M-NO-H_2O]^+$	4.7	217	Cp'_2Co^+	100
366	$[M-NO-C_6H_6]^+$	5.0	137	$C_6H_6Co^+$	16
348	$[M-NO-H_2O-C_6H_6]^+$	3.5	59	Co^+	9.3

Die Zuordnung der Fe- bzw. Co-gebundenen Fünfring-Protonensignale bei VI folgt aus dem Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse, wonach die NO-Brücken über den $CoFe_2$ -Flächen des Co_2Fe_2 -Tetraeders angeordnet sind. Die Fe-Atome stehen jeweils mit zwei, die Co-Atome nur mit je einem NO-Liganden in Wechselwirkung; demnach sind die im Mittel deutlich tieffeld-verschobenen Resonanzen bei 5.25 und 4.02, die hier überdies "Triplett"-Struktur aufweisen, den $FeCp'$ -Einheiten zuzuordnen, während die $CoCp'$ -Signale in einem etwas verbreiterten Singulett bei 4.17 ppm zusammenfallen.

Signale für die μ_3 -NH-Protonen in II und III konnten nicht aufgefunden werden, was angesichts ihrer geringen Intensitäten und der zu erwartenden Quadrupolverbreiterung (möglicherweise sogar Aufspaltung) durch den ^{14}N -Kernspin nicht überrascht.

Die Elektronenstoß-Massenspektren (70 eV) sind in den Tabellen 2–7 wiedergegeben. Die Diskussion sei auf wenige Punkte beschränkt.

Die Nitrosylkomplexe I, II und VI zeigen jeweils das $[M-NO]^+$ -Ion; dagegen tritt bei I und VI kein $[M-2NO]^+$ -Bruchstück auf, vielmehr erfolgt bevorzugt Teilfragmentierung des zweiten NO-Liganden durch Wassereliminierung. Die Nitren-Liganden in II, III und IV werden als NH_3 abgespalten, wobei wiederum der Verlust eines zweiten NH_3 -Moleküls bei III und IV wenig begünstigt erscheint. Insgesamt bleibt beim Abbau von I–IV ein Clusterfragment aus drei Metallatomen und einem N-Atom weitgehend erhalten.

Die Abspaltung der Methylcyclopentadienyl-Liganden erfolgt vorwiegend unter H-Wanderung in Form von C_6H_6 - oder C_6H_8 -Teilchen, der Verlust von Cp' -Radikalen tritt demgegenüber kaum in Erscheinung. Allen Komplexen gemeinsam ist das Auftreten des Ions Cp'_2Co^+ in hoher Intensität, bei I und II bildet es den Basispeak, ebenso bei VI, doch wurde es nebst seinen Folgefragmenten in Tabelle 7 nicht mit aufgeführt, da es in diesem Falle zu einem erheblichen Anteil auch durch

Tabelle 3

Massenspektrum von II

m/z	Ion	I_{rel}	m/z	Ion	I_{rel}
456	M^+	73	274	$C_{12}H_{12}Co_2^+$	8.0
426	$[M-NO]^+$	11	271	$C_{12}H_{12}CoFe^+$	14
409	$[M-NO-NH_3]^+$	9.1	217	Cp'_2Co^+	100
346	$[M-NO-Cp'H]^+$	44	137	$C_6H_6Co^+$	7.5
329	$[M-NO-NH_3-Cp'H]^+$	4.9	59	Co^+	3.5

Tabelle 4

Massenspektrum von III

<i>m/z</i>	Ion	<i>I</i> _{rel}	<i>m/z</i>	Ion	<i>I</i> _{rel}
438	<i>M</i> ⁺	100	203	C ₆ H ₅ Fe ₂ N ⁺	8.0
343	[<i>M</i> - NH ₃ - C ₆ H ₆] ⁺	34	202	C ₆ H ₄ Fe ₂ N ⁺	7.8
282	[<i>M</i> - NH ₃ - Cp'H - Co] ⁺	11	185	CoFe ₂ N ⁺	9.0
264	[<i>M</i> - NH ₃ - C ₆ H ₆ - Cp'] ⁺	8.6	137	C ₆ H ₆ Co ⁺	7.6
217	Cp' ₂ Co ⁺	31	59	Co ⁺	6.0

Tabelle 5

Massenspektrum von IV

<i>m/z</i>	Ion	<i>I</i> _{rel}	<i>m/z</i>	Ion	<i>I</i> _{rel}
444	<i>M</i> ⁺	100	217	Cp' ₂ Co ⁺	58
346	[<i>M</i> - NH ₃ - C ₆ H ₆] ⁺	36	206	C ₆ H ₅ CoFeN ⁺	8.2
329	[<i>M</i> - 2NH ₃ - C ₆ H ₆] ⁺	7.5	188	Co ₂ FeN ⁺	10
285	[<i>M</i> - NH ₂ - Cp'H - Co] ⁺	13	137	C ₆ H ₆ Co ⁺	20
273	[<i>M</i> - 2NH ₃ - C ₆ H ₆ - Fe] ⁺	8.8	59	Co ⁺	11
267	[<i>M</i> - NH ₃ - C ₆ H ₆ - Cp'] ⁺	9.0			

Thermolyse erzeugt wird. Treibendes Moment für die Bildung ist die Edelgaskonfiguration und die damit verbundene hohe Stabilität des Cp'₂Co⁺-Ions; das bei II-IV und bei VI zu erwartende Gegenstück Cp'₂Fe⁺ tritt dagegen nicht auf, was

Tabelle 6

Massenspektrum von V

<i>m/z</i>	Ion	<i>I</i> _{rel}	<i>m/z</i>	Ion	<i>I</i> _{rel}
468	<i>M</i> ⁺	100	382	[<i>M</i> - C ₂ H ₂ - 2C ₂ H ₆] ⁺	10
466	[<i>M</i> - H ₂] ⁺	25	347	[<i>M</i> - H ₂ - 2C ₂ H ₆ - Co] ⁺	7.6
412	[<i>M</i> - 2C ₂ H ₄] ⁺	45	333	[<i>M</i> - 2C ₂ H ₄ - Cp'] ⁺	8.2
410	[<i>M</i> - C ₂ H ₄ - C ₂ H ₆] ⁺	33	274	[<i>M</i> - 2C ₂ H ₄ - Cp'Co] ⁺	13
408	[<i>M</i> - 2C ₂ H ₆] ⁺	47	273	[<i>M</i> - 2C ₂ H ₄ - Cp'HCo] ⁺	24
406	[<i>M</i> - H ₂ - 2C ₂ H ₆] ⁺	36	217	Cp' ₂ Co ⁺	98
386	[<i>M</i> - H ₂ - Cp'H] ⁺	8.3	137	C ₆ H ₆ Co ⁺	29
384	[<i>M</i> - C ₂ H ₂ - C ₂ H ₄ - C ₂ H ₆] ⁺	7.0	59	Co ⁺	17

Tabelle 7

Massenspektrum von VI

<i>m/z</i>	Ion	<i>I</i> _{rel}	<i>m/z</i>	Ion	<i>I</i> _{rel}
606	<i>M</i> ⁺	36	441	[<i>M</i> - NO - Cp'Fe] ⁺	88
576	[<i>M</i> - NO] ⁺	100	420	[<i>M</i> - NO - 2C ₆ H ₆] ⁺	29
498	[<i>M</i> - NO - C ₆ H ₆] ⁺	74	398	[<i>M</i> - NO - H ₂ O - 2Cp'H] ⁺	24
480	[<i>M</i> - NO - H ₂ O - C ₆ H ₆] ⁺	26	363	[<i>M</i> - NO - C ₆ H ₆ - Cp'Fe] ⁺	47
478	[<i>M</i> - NO - H ₂ O - Cp'H] ⁺	39	346	[<i>M</i> - NO - H ₂ O - 2C ₆ H ₆ - Fe] ⁺	78
471	[<i>M</i> - Cp'Fe] ⁺	25	333	[<i>M</i> - 2NO - C ₆ H ₆ - Cp'Fe] ⁺	36

angesichts der gegenüber Cobaltocen um 0.94 eV höheren Ionisierungsenergie von Ferrocen verständlich wird [14].

Röntgen-Strukturanalyse von VI

Der zu $\text{Cp}_4\text{Co}_4(\mu_3\text{-CO})_2$ [15,16] isoelektronische Komplex VI ist der erste vierkernige Cyclopentadienylmetall-Cluster mit zwei $\mu_3\text{-NO}$ -Liganden. Grundsätzlich kommen für die Koordination der Nitrosylgruppen sowohl die Co_2Fe - als auch die CoFe_2 -Flächen des zu erwartenden Co_2Fe_2 -Tetraedergerüsts in Betracht. Zur Klärung dieses Problems wurde eine Röntgen-Beugungsanalyse von VI durchgeführt.

Der Komplex kristallisiert tetragonal, Raumgruppe $P4_32_12$ mit 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle; a , b 941.5(3), c 2525.9(7) pm, V 2239(1) $\cdot 10^6$ pm³, ρ_{ber} 1.80 g cm⁻³. Mit einem Syntex $P2_1$ Vierkreisdiffraktometer wurden unter Verwendung von Mo- K_α -Strahlung (Graphitmonochromator) 1953 symmetrieunabhängige Reflexe gemessen (ω -Scan), von denen 1303 mit $F_o > 4\sigma(F_o)$ für die Verfeinerung herangezogen wurden; 151 verfeinerte Parameter, Auswertprogramm SHELX-76; Restelektronendichte $0.75 \cdot 10^{-6}$ e pm⁻³; R 0.0483, R_w 0.0385. Es wurde eine Absorptionskorrektur durchgeführt. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 8–10 und in Fig. 1 zusammengestellt*.

Das Molekül besitzt annähernd C_{2v} -Symmetrie. Die Metallatome spannen einen nahezu idealen Tetraeder auf; die Winkel variieren im engen Bereich zwischen 59.3 und 60.6°, die Metallatomabstände zwischen 243.0 und 245.5 pm. Analoge, wenngleich etwas stärker streuende Daten resultierten für $\text{Cp}_4\text{Co}_4(\mu_3\text{-CO})_2$ [15,16]. Die NO-Liganden sind μ_3 -gebunden über den CoFe_2 -Flächen angeordnet, was optimale Elektronenbilanz (18 VE) aller Metallatome ermöglicht. Die Koordination über den Co_2Fe -Flächen hätte für Fe 17 VE, für Co 19 VE zur Folge, was sich in einer starken Erniedrigung der Molekülsymmetrie äußern sollte.

Der mittlere Metall-N-Bindungsabstand von 186.2 pm ist relativ zu bisher gefundenen Daten für $\mu_3\text{-NO}$ -Gruppen recht kurz; zum Vergleich seien aufgeführt $\text{Cp}'_3\text{Co}_2(\mu_3\text{-NO})_2$ 186.3 [11], $\text{Cp}'_3\text{Co}_3(\mu_3\text{-NH})(\mu_3\text{-NO})$ 187.6 [8], $\text{Cp}^*_3\text{Fe}_3(\mu\text{-CO})_3(\mu_3\text{-NO})$ 188.8 [6], $\text{Cp}'\text{Mn}\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\mu\text{-CO})_2(\mu\text{-NO})(\mu_3\text{-NO})$ 190.0 [17] und $\text{Cp}_3\text{Mn}_3(\mu\text{-NO})_3(\mu_3\text{-NO})$ 192.9 pm [18]. Der N-O-Abstand 125.8 korreliert gut mit Literaturwerten, etwa $\text{Cp}'_3\text{Co}_3(\mu_3\text{-NH})(\mu_3\text{-NO})$ 123.0 [8] und $\text{Cp}^*_3\text{Fe}_3(\mu\text{-CO})_3(\mu_3\text{-NO})$ 126.9 pm [6]. Wie die Metall-N-O-Winkel (Mittelwert 130.8°) beweisen, liegen die NO-Gruppen völlig symmetrisch über den Tetraederflächen des Clusters.

Die hohe Stabilität der isoelektronischen und isostrukturellen Komplexe $\text{Cp}_4\text{Co}_4(\mu_3\text{-CO})_2$ und $\text{Cp}'_4\text{Co}_2\text{Fe}_2(\mu_3\text{-NO})_2$ (VI) sowie die in dieser Arbeit zutage tretende Tendenz einer Reduktion von NO- und NH-Liganden läßt als weiteres Glied dieser Reihe den Cluster $\text{Cp}_4\text{Fe}_4(\mu_3\text{-NH})_2$ erwarten, um dessen Synthese wir uns derzeit bemühen.

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55219, der Autorennamen und des Zeitschrifts angefordert werden.

Experimentelles

Sämtliche Arbeiten müssen unter Schutzgas durchgeführt werden.

Tris(methylcyclopentadienyl)- μ_3 -nitren- μ_3 -nitrosyl-dicobalt-eisen (II); Tris(methylcyclopentadienyl)-bis(μ_3 -nitren)-cobalt-dieisen (III); Tetrakis(methylcyclopentadienyl)-bis(μ_3 -nitrosyl)-dicobalt-dieisen (VI)

225 mg (0.68 mmol) $[\text{Cp}'\text{Fe}(\mu\text{-NO})]_2$ [7] werden in 70 ml Toluol gelöst. Man fügt 395 mg (2.03 mmol) $\text{Cp}'\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ [1] hinzu und rührt 24 h bei Raumtemperatur, wobei eine Gasentwicklung von ca 50 ml zu beobachten ist. Das Reaktionsgemisch wird sodann über eine 6 cm hohe Al_2O_3 -Schicht (10% H_2O) filtriert. Mit Toluol eluiert man eine braune Fraktion, die einer Chromatographie unterworfen wird; eine mit THF eluierbare grüne Zone beinhaltet den labilen Komplex $\text{Cp}'_3\text{Co}_2\text{Fe}(\mu_3\text{-NH})_2$ (IV) (Ausbeute ca 2%).

Die Chromatographie der Toluolfraction wird an Al_2O_3 (7% H_2O) in einer mit Hexan gefüllten 50 cm langen und 2 cm weiten Säule bei -17°C durchgeführt. Mit einem Hexan/Toluol-Gemisch (1:1) eluiert man zunächst eine hellbraune Zone; die nachfolgende rotbraune Fraktion liefert 60 mg (0.137 mmol; 20%) III; Zers. ab 158°C . (Gef.: C, 49.41; H, 5.23; N, 6.21; Mol.-Masse massenspektrometr., 438. $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{CoFe}_2\text{N}_2$ ber.: C, 49.36; H, 5.29; N, 6.40%; Mol.-Masse, 438.02).

Auf der Säule sind nun mehrere farblich unterschiedene Zonen zu erkennen, die Neben- und Zersetzungsprodukte enthalten. Die dunkle Al_2O_3 -Schicht im Säulenkopf wird abgehoben und auf einer Fritte mit THF eluiert. Das Eluat wird einer erneuten Chromatographie an Al_2O_3 (5% H_2O) in Toluol bei -17°C unterzogen. Ein mit Toluol erhaltener brauner Vorlauf enthält u.a. etwas I. Mit Ether/THF (1:1) wandert II als braune Zone, die noch durch I verunreinigt sein kann. Zur Reinigung wird das Solvens abgezogen, der Rückstand in THF/Pentan (1:2)

Tabelle 8

Atomparameter von VI ^a

Atom	x	y	z	U_{eq}
Fe	0.69683(10)	0.48619(11)	0.24869(6)	0.0329
Co	0.47517(14)	0.52360(14)	0.20141(4)	0.0336
N	0.6170(8)	0.3903(7)	0.3061(2)	0.0350
O	0.6722(7)	0.3397(7)	0.3473(2)	0.0470
C(1)	0.9704(13)	0.3219(14)	0.2085(6)	0.1197
C(2)	0.9142(10)	0.4550(12)	0.2300(5)	0.0520
C(3)	0.8556(11)	0.5668(13)	0.2000(4)	0.0632
C(4)	0.8068(11)	0.6735(10)	0.2334(5)	0.0623
C(5)	0.8349(11)	0.6309(12)	0.2847(4)	0.0609
C(6)	0.9008(10)	0.4978(13)	0.2830(4)	0.0556
C(7)	0.5547(11)	0.5466(12)	0.0746(3)	0.0676
C(8)	0.4581(10)	0.5890(9)	0.1199(3)	0.0454
C(9)	0.4746(13)	0.7106(10)	0.1534(4)	0.0513
C(10)	0.3622(11)	0.7145(12)	0.1905(5)	0.0527
C(11)	0.2734(12)	0.5959(11)	0.1795(4)	0.0529
C(12)	0.3325(9)	0.5189(12)	0.1362(4)	0.0482

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

Tabelle 9

Bindungslängen (pm) von VI ^{a,b}

Co–Co ⁱ	245.5(2)	C(8)–Co	215.4(8)
Co–Fe	243.0(2)	C(9)–Co	213.8(9)
Co–Fe ⁱ	245.5(2)	C(10)–Co	210.6(11)
Co ⁱ –Fe	245.5(2)	C(11)–Co	209.3(11)
Co ⁱ –Fe ⁱ	243.0(2)	C(12)–Co	212.5(8)
Fe–Fe ⁱ	243.8(2)		
		C(1)–C(2)	146.4(14)
N–Co ⁱ	184.2(8)	C(2)–C(3)	140.9(14)
N–Fe	186.6(7)	C(3)–C(4)	138.9(13)
N–Fe ⁱ	187.9(7)	C(4)–C(5)	138.3(13)
N–O	125.8(7)	C(5)–C(6)	139.9(15)
		C(6)–C(2)	140.5(13)
C(2)–Fe	212.1(10)	C(7)–C(8)	151.6(12)
C(3)–Fe	207.8(9)	C(8)–C(9)	143.2(12)
C(4)–Fe	208.1(9)	C(9)–C(10)	141.3(14)
C(5)–Fe	209.2(10)	C(10)–C(11)	142.2(12)
C(6)–Fe	211.0(8)	C(11)–C(12)	142.5(13)
		C(12)–C(8)	141.6(12)

^a Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzte(n) Ziffer(n). ^b Symmetrie-Code: *i* ≡ –*y*, –*x*, 0.5 – *z*.

aufgenommen und auf –30 °C gekühlt, wobei nur I auskristallisiert (Gesamtausbeute 2–3%). Die verbleibende Lösung liefert 140 mg (0.31 mmol; 23%) II; Zers. oberhalb 215 °C. (Gef.: C, 47.41; H, 5.00; N, 5.97; Mol.-Masse massenspektrometr., 456. C₁₈H₂₂Co₂FeN₂O ber.: C, 47.40; H, 4.86; N, 6.14%; Mol.-Masse, 456.10).

Mit reinem THF wird schließlich VI als breite, dunkelbraune Zone eluiert. Ausbeute 112 mg (0.185 mmol; 27%); Zers. ab 160 °C. (Gef.: C, 47.40; H, 4.68; N,

Tabelle 10

Ausgewählte Bindungswinkel (°) von VI ^{a,b}

Co–Fe–Co ⁱ	60.3(1)	Co ⁱ –Fe–N	48.1(2)
Fe–Co ⁱ –Co	59.3(1)	Fe–Co ⁱ –N	48.9(2)
Fe–Co–Co ⁱ	60.3(1)	Fe–N–Co ⁱ	82.9(3)
Co–Fe ⁱ –Co ⁱ	60.3(1)	Co ⁱ –Fe ⁱ –N	48.6(2)
Fe ⁱ –Co–Co ⁱ	59.3(1)	Fe ⁱ –Co ⁱ –N	49.9(2)
Fe ⁱ –Co ⁱ –Co	60.3(1)	Fe ⁱ –N–Co ⁱ	81.5(3)
Fe–Fe ⁱ –Co	59.6(1)	Fe–Fe ⁱ –N	49.1(2)
Fe–Co–Fe ⁱ	59.9(1)	Fe ⁱ –Fe–N	49.6(2)
Fe ⁱ –Fe–Co	60.6(1)	Fe–N–Fe ⁱ	81.2(2)
Fe–Fe ⁱ –Co ⁱ	60.6(1)	Co ⁱ –N–O	129.9(5)
Fe–Co ⁱ –Fe ⁱ	59.9(1)	Fe–N–O	131.4(6)
Fe ⁱ –Fe–Co ⁱ	59.6(1)	Fe ⁱ –N–O	131.2(6)

^a Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzte Ziffer. ^b Symmetrie-Code: *i* ≡ –*y*, –*x*, 0.5 – *z*.

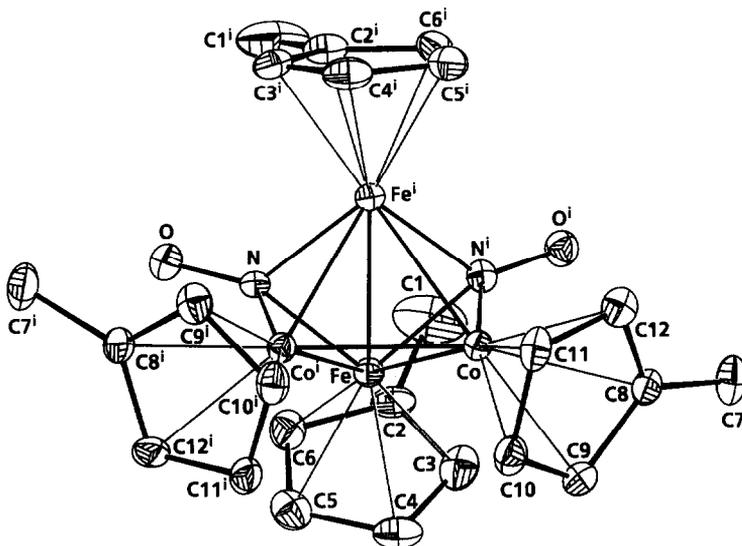


Fig. 1. ORTEP-Ansicht des Moleküls VI ohne H-Atome.

4.44; Mol.-Masse massenspektrometr., 606. $C_{24}H_{28}Co_2Fe_2N_2O_2$ ber.: C, 47.56; H, 4.66; N, 4.62%; Mol.-Masse, 606.06).

Wird die Umsetzung von $[Cp'Fe(\mu\text{-NO})]_2$ mit $Cp'Co(C_2H_4)_2$ unter sonst gleichen Bedingungen in THF durchgeführt, so entsteht auch die Verbindung V. Zu ihrer Abtrennung wird das Rohprodukt nach Abziehen des THF mit Hexan eluiert und die erhaltene Lösung an Al_2O_3 (7% $\cdot H_2O$) bei $0^\circ C$ mit Hexan chromatographiert. Nach einem gelborangen Vorlauf wandert V als rosafarbene Zone; Ausbeute 1–2%, bezogen auf $Cp'Co(C_2H_4)_2$.

Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

Literatur

- 1 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.
- 2 J. Müller und S. Schmitt, *J. Organomet. Chem.*, 97 (1975) C54.
- 3 J. Müller, G. Manzoni de Oliveira und I. Sonn, *J. Organomet. Chem.*, 340 (1988) C15.
- 4 H. Brunner, *J. Organomet. Chem.*, 14 (1968) 173.
- 5 J.L. Calderon, S. Fontana, E. Frauendorfer, V.W. Day und S.D.A. Iske, *J. Organomet. Chem.*, 64 (1974) C16.
- 6 J. Müller, I. Sonn und T. Akhnoukh, *J. Organomet. Chem.*, 367 (1989) 133.
- 7 K.A. Kubat-Martin, M.E. Barr, B. Spencer und L.F. Dahl, *Organometallics*, 6 (1987) 2570.
- 8 R.L. Bedard und L.F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 5942.
- 9 M. Green, D.R. Hankey, J.A.K. Howard, P. Louca und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1983) 757.
- 10 C.E. Barnes, J.A. Orvis, D.L. Staley, A.L. Rheingold und D.C. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 4992.
- 11 K.A. Kubat-Martin, A.D. Rae und L.F. Dahl, *Organometallics*, 4 (1985) 2221.

- 12 H. Wadepohl und H. Pritzkow, *Polyhedron*, 8 (1989) 1939.
- 13 R.B.A. Pardy, G.W. Smith und M.E. Vickers, *J. Organomet. Chem.*, 252 (1983) 341.
- 14 J. Müller und L. D'Or, *J. Organomet. Chem.*, 10 (1967) 313.
- 15 S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa und C. Guastini, *J. Organomet. Chem.*, 296 (1985) C6.
- 16 S. Stella, C. Floriani, A. Chiesi-Villa und C. Guastini, *New J. Chem.*, 12 (1988) 621.
- 17 K.A. Kubat-Martin, B. Spencer und L.F. Dahl, *Organometallics*, 6 (1987) 2580.
- 18 R.C. Elder, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 1037.