

Journal of Organometallic Chemistry, 427 (1992) C15–C18
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 22446PC

Preliminary communication

Reaktionen von Nitrosylkomplexen

XI *. Überführung von μ -NO- in μ -NH₂-Liganden durch katalytische Hydrierung am Beispiel von [Cp'Co(μ -NO)]₂ sowie von [CpCr(μ -NO)NO]₂

Jörn Müller, Ilona Sonn und Martin Strampfer

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

(Eingegangen den 14. Oktober 1991)

Abstract

Catalytic hydrogenation (Raney nickel, standard conditions) of [Cp'Co(μ -NO)]₂ (Cp' = η^5 -C₅H₄Me) obtained by an improved procedure leads to rather labile Cp'₂Co₂(μ -NH₂)(μ -NO) which by further uptake of hydrogen decomposes liberating ammonia. Under analogous conditions [CpCr(μ -NO)NO]₂ is hydrogenated with stepwise formation of the known compounds Cp₂Cr₂(μ -NH₂)(μ -NO)(NO)₂ and [CpCr(μ -NH₂)NO]₂; the latter is obtained as a mixture of the *cis* and *trans* isomer which remarkably differ in air sensitivity.

Zu den wenigen bekannten Reaktionen des weitgehend inerten Nitrosylliganden zählen Reduktionen. So liefert die Umsetzung von [CpCr(μ -NO)NO]₂ (I) mit NaAlH₂(OC₂H₄OCH₃)₂ in geringer Ausbeute ein Gemisch von Cp₂Cr₂(μ -NH₂)(μ -NO)(NO)₂ (II), [CpCr(μ -NH₂)NO]₂ (III) und Cp₂Cr₂(μ -NH₂)(μ -OH)(NO)₂; Fe(NO)₃Cl wird auf ähnliche Weise in [Fe(μ -NH₂)(NO)₂]₂ umgewandelt [2]. II war von uns auch als Nebenprodukt der Reaktion von I mit Carbanionen erhalten worden [3]. Die Reduktion eines NO- zu einem μ -NH₂- bzw. μ ₃-NH-Liganden mit molekularem Wasserstoff wurde im Falle von HRu₃(CO)₁₀(NO) beschrieben; sie erfordert allerdings hohen Druck und erhöhte Temperatur [4,5].

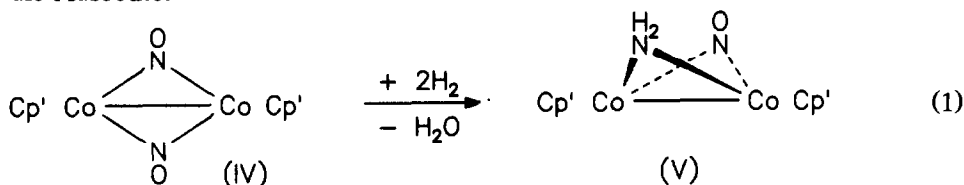
In einer vorangegangenen Arbeit [6] berichteten wir über das erste Beispiel der katalytischen Hydrierung eines Nitrosylkomplexes unter Standardbedingungen; [CpCo(μ -NO)]₂ wurde mit molekularem Wasserstoff (1 bar) in Gegenwart von

Correspondence to: Professor Dr. J. Müller, Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin, Straße des 17. Juni 135, W-1000 Berlin 12, Deutschland.

* X. Mitteilung siehe Lit. 1.

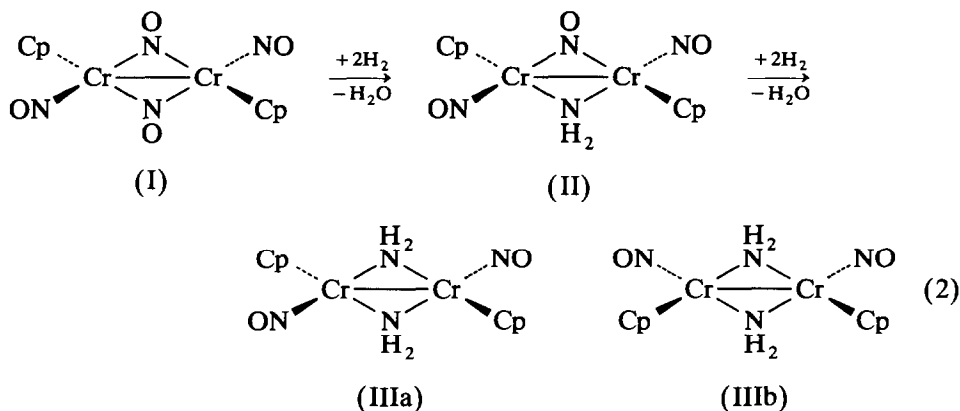
Raney-Nickel bei 20°C in $\text{Cp}_2\text{Co}_2(\mu\text{-NH}_2)(\mu\text{-NO})$ überführt. Die Hydrierung des zweiten NO-Liganden war mit Zersetzung des Komplexes unter Bildung von Ammoniak verbunden. Die Existenz von $[\text{Cp}^*\text{Co}(\mu\text{-NH}_2)]_2$ ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) [7] legte andererseits den Schluß nahe, daß Methylsubstitution am Fünfring eine Stabilisierung des Diamidokomplexes bewirken könnte. Wir untersuchten deshalb die katalytische Hydrierung von $[\text{Cp}'\text{Co}(\mu\text{-NO})]_2$ (IV) ($\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me}$). Die Synthese von IV wurde von Bergman *et al.* beschrieben [8]; durch Variation der Versuchsbedingungen konnten wir die Ausbeute erheblich steigern.

Es zeigte sich nun, daß die katalytische Hydrierung von IV ähnlich verläuft wie die des unsubstituierten Komplexes; es wird nur V gebildet (Gl. 1), weitere H_2 -Einwirkung führt zu Zersetzung unter Bildung von NH_3 und Abscheidung unlöslicher Produkte. Als Katalysator wurde frisch präpariertes, basisches Raney-Nickel eingesetzt; neutral oder sauer aufgearbeitet erreicht es nicht die erforderliche Aktivität. Zusatz von Na_2SO_4 zum Binden des entstehenden Wassers erhöht die Ausbeute.



Entgegen der Erwartung ist V deutlich labiler als die unsubstituierte Cp-Verbindung; es läßt sich z.B. weder an Al_2O_3 noch an Silicagel chromatographieren. Die im Gegensatz zu IV gefaltete Struktur der Co_2N_2 -Einheit in V wird durch das Auftreten zweier NH-Resonanzen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum gestützt.

Auch der Komplex I [9,10] läßt sich katalytisch hydrieren. Die Reaktion verläuft stufenweise unter Beteiligung der $\mu\text{-NO}$ -Liganden über II nach III (Gl. 2); es ergaben sich keinerlei Anzeichen für eine Reduktion der terminalen NO-Gruppen. Auch NH_3 -Bildung findet hier nicht statt.



Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt stark von der Katalysatoraktivität ab. Bei Verwendung von gealtertem Raney-Nickel läßt sich der sukzessive Verlauf durch wiederholte Probenahme bequem massenspektrometrisch verfolgen; der Anteil von I sinkt zeitlich nahezu linear auf Null ab, der von II durchläuft ein Maximum,

um dann ebenfalls gegen Null zu gehen, während der Anteil von III annähernd S-förmig ansteigt. Mit frischem, basischem Raney-Ni ist die Reaktionszeit naturgemäß wesentlich kürzer, allerdings sinkt auch die Ausbeute an III durch partielle Zersetzung der Produkte an der Katalysatoroberfläche deutlich ab.

Die Verbindungen II und III wurden bereits früher charakterisiert [2,11,12]. Von Interesse ist die Frage nach der *cis-trans*-Isomerie. Das Edukt I liegt in Lösung überwiegend in der *trans*-Form vor [13]. Bei II und III sollte eine Unterscheidung der Isomeren anhand der beobachtbaren NH-Resonanzsignale (zwei Signale für *cis*, eines für *trans*) möglich sein. Die zuvor beschriebenen Synthesen von II und III mit Hydridreagenzien lieferten aufgrund der angegebenen Daten nur die *trans*-Isomeren [2,11], was im Falle von II auch durch Röntgenbeugungsanalyse bestätigt wurde [12]. Demgegenüber entsteht III gemäß Gl. 2 als annähernd äquimolekulares *cis-trans*-Gemisch. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in C_6D_6 zeigt für IIIa 2 Signale bei 4.94 (10H, Cp) und 2.27 (2H, NH_2), für IIIb 3 Resonanzen bei 4.67 (10H, Cp) und 3.02 bzw. 1.70 ppm (je 2H, NH_2); die NH-Signale sind naturgemäß verbreitert.

Das *cis*-Isomere IIIb ist gegenüber der *trans*-Form IIIa nicht nur schlechter löslich, es zeigt auch wesentlich stärkere Luftempfindlichkeit. Läßt man eine Lösung mit gleichen Anteilen von IIIa und IIIb an Luft stehen, so bildet sich ein Niederschlag; die Lösung zeigt dann nur noch die NMR-Signale von IIIa.

Da II im Rahmen dieser vorläufigen Arbeit noch nicht rein isoliert wurde, bleibt die Frage nach der *cis-trans*-Isomerie hier vorerst offen.

Experimentelles

Sämtliche Arbeiten müssen unter Schutzgas durchgeführt werden.

Verbesserte Synthese von $[\text{Cp}'\text{Co}(\mu\text{-NO})]_2$ (IV)

In einem Dreihalskolben mit Gaseinleitungsrohr und Überdruckventil werden 8.9 g (45.9 mmol) $\text{Cp}'\text{Co}(\text{CO})_2$ [8] in 120 ml Hexan vorgelegt. Aus einer Gasbürette mit Niveaugefäß leitet man innerhalb ca. 100 min 1.3 l NO bei Raumtemperatur durch die rote Lösung, die sich unter Abscheidung eines braunschwarzen Niederschlages bräunlich verfärbt. Die Lösung wird sodann über eine 20 cm hohe Schicht Silicagel unter Nachwaschen mit Hexan chromatographiert, wobei eine gelbe und eine rote Fraktion verworfen werden. Nun wird der Niederschlag aus dem Reaktionskolben, in Toluol gelöst, ebenfalls auf die Säule gegeben und IV als braunschwarze Zone mit Toluol eluiert. Nach Abziehen des Solvens erhält man 6.14 g (18.3 mmol, 79.7%) reines Produkt.

μ -Amido- μ -nitrosyl-bis(methylcyclopentadienyl-cobalt) (V)

471 mg (1.40 mmol) IV werden in einem Kolben mit N_2 -, H_2 - und Überdruckanschluß in 100 ml Toluol gelöst. Nach Zugabe von frisch hergestelltem, basischem Raney-Nickel (ca. 300 mg) und einigen Spatelspitzen wasserfreiem Na_2SO_4 wird das Reaktionsgefäß unter H_2 -Atmosphäre geschüttelt. Nach 40 min sind etwa 100 ml H_2 aufgenommen worden. Das Reaktionsgemisch wird filtriert, vom Solvens befreit, in Hexan aufgenommen und über eine 6 cm hohe Schicht Na_2SO_4 unter Eluieren mit Hexan chromatographiert (die Säule darf nicht trockenlaufen, da sonst Zersetzung eintritt). Als erste mögliche Zone kann nicht umgesetztes Edukt

abgetrennt werden. Aus der anschließenden grünen Fraktion gewinnt man 209 mg (0.65 mmol, 46.3%) V, das aus Pentan bei -78°C umkristallisiert werden kann; Zers. ab *ca.* 55°C . IR (KBr): 3370, 3310 ($\nu(\text{NH})$), 1475 cm^{-1} ($\nu(\text{NO})$). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 4.64 (4H), 4.60 (4H), 1.85 (6H), 1.76 (1H, br), 0.87 ppm (1H, br). (Gef.: C, 45.05; H, 5.15; N, 8.08; Mol.-Masse massenspektrometr. 322. $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{Co}_2\text{N}_2\text{O}$ ber.: C, 44.74; H, 5.01; N, 8.70%; Mol.-Masse 322.13.)

Hydrierung von I

510 mg (1.44 mmol) I werden in einem 500 ml-Kolben mit H_2 - und N_2 -Anschluß sowie Überdruckventil in 250 ml Toluol gelöst. Nach Zugabe von *ca.* 300 mg Raney-Ni wird die Lösung unter H_2 -Atmosphäre geschüttelt. Für die ausschließliche Bildung von III werden *ca.* 150 ml H_2 benötigt; die erforderliche Reaktionszeit beträgt je nach Aktivität des Katalysators zwischen 1 h (Ausbeute 15%) und 6 h (Ausbeute 55%). Nach Abfiltrieren des Raney-Ni und Abziehen des Solvens wird III analysenrein erhalten; etwaige Verunreinigungen an II lassen sich durch Waschen der Kristalle mit Ether entfernen. (Gef.: C, 36.74; H, 4.30; N, 16.96; Mol.-Masse massenspektrometr. 326. $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{Cr}_2\text{N}_4\text{O}_2$ ber.: C, 36.82; H, 4.33; N, 17.17%; Mol.-Masse 326.24.)

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

Literatur

- 1 J. Müller, I. Sonn und T. Akhnoukh, *J. Organomet. Chem.*, 414 (1991) 381.
- 2 B.W. Hames, P. Legzdins und J.C. Oxley, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 1565.
- 3 J. Müller und S. Schmitt, *J. Organomet. Chem.*, 160 (1978) 109.
- 4 B.F.G. Johnson, J. Lewis und J.M. Mace, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1984) 186.
- 5 J.A. Smieja, R.E. Stevens, D.E. Fjare und W.L. Gladfelter, *Inorg. Chem.*, 24 (1985) 3206.
- 6 J. Müller, G. Manzoni de Oliveira und J. Pickardt, *J. Organomet. Chem.*, 329 (1987) 241.
- 7 U. Kölle, F. Khouzani und B. Fuss, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 132; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 131 (1982) 230; *Angew. Chem. Suppl.*, (1982) 230.
- 8 W.P. Weiner und R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 3922.
- 9 R.B. King und M.B. Bisnette, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 791.
- 10 J.K. Hoyano, P. Legzdins und J.T. Malito, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1975) 1022.
- 11 N. Flitcroft, *J. Organomet. Chem.*, 15 (1968) 254.
- 12 L.Y.Y. Chan und F.W.B. Einstein, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 26 (1970) 1899.
- 13 R.M. Kirchner, T.J. Marks, J.S. Kristoff und J.A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 6602.