

waschen und im Vakuum getrocknet: 61.3 g (92%) hellbraune Kristallblättchen vom $F_p = 228\text{--}229^\circ\text{C}$.

Eingegangen am 20. Juni 1973 [Z 873]

[1] P. Pierron, Ann. Chim. Phys. [8] 15, 189, 193 (1908).

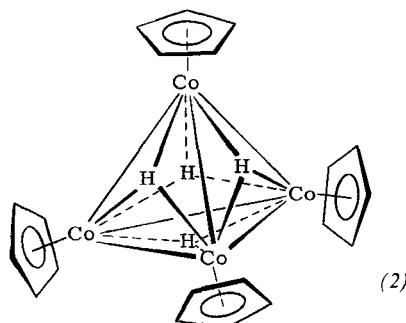
[2] Dt. Pat.-Anm. P 2214600.5, 25. März 1972.

Tetrameres η -Cyclopentadienyl-kobalthydrid – ein neuartiger Vierkerncluster mit μ_3 -Hydridobrücke[n^{**}]

Von Jörn Müller und Horst Dorner^[*]

Über Reaktionen von koordinativ gebundenem Stickstoffmonoxid ist relativ wenig bekannt, obwohl prinzipiell eine Vielfalt an Reaktionsmöglichkeiten in Frage kommt. Unsere ersten erfolgreichen Versuche über Carbanion-Additionen an das N-Atom eines Nitrosyl-Liganden^[1] veranlaßten uns, auch die Möglichkeit einer Hydrid-Addition zu untersuchen. Am Beispiel der Umsetzung von η -Cyclopentadienyl-dinitrosyl-chromchlorid mit NaBH_4 war bereits die Reduktion eines NO- zum NH_2 -Liganden beschrieben worden^[2]. Über den völlig anderen Verlauf der Reduktion eines η -Cyclopentadienyl-nitrosyl-metall-Komplexes mit einem Hydrid-Reagens sei hier berichtet.

Wird das dimere Cyclopentadienyl-nitrosyl-kobalt^[3], $[\text{CsH}_5\text{CoNO}]_2$ (1), in Tetrahydrofuran bei 20°C unter Argon mit LiAlH_4 in Gegenwart von AlCl_3 umgesetzt, so tritt unter Gasentwicklung (H_2 und N_2) Farbänderung von olivschwarz nach braunschwarz ein. Nach Hydrolyse läßt sich mit 43% Ausbeute ein Komplex der Zusammensetzung $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{Co}_4$ als schwarzviolette, glänzende, in Pentan, Benzol oder Äther gut lösliche Kristalle isolieren, die beim Erhitzen unter N_2 auf 300°C weder schmelzen noch sonstige Veränderungen zeigen. Die Verbindung ist in festem Zustand luftbeständig, die Lösungen zersetzen sich bei Luftzutritt. Aufgrund der Eigenschaften sowie der spektroskopischen Daten schlagen wir für den Komplex die Struktur (2) vor.



Das in Benzol gemessene Dipolmoment von nur $0.69 \pm 0.1 \text{ D}$ (der wahre Wert dürfte eher geringer sein) spricht für einen hochsymmetrischen Aufbau der Verbindung. Die Basisspitze im Massenspektrum bildet das Molekül-Ion $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{Co}_4^+$ ($m/e 500$); abgesehen von hieraus durch H-Verluste erzeugten Ionen sind die Intensitäten weiterer Fragmente verhältnismäßig niedrig. Das IR-Spektrum (KBr) beweist das Vorliegen gleichwertiger, π -gebun-

[*] Doz. Dr. J. Müller und Dipl.-Chem. H. Dorner
Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Universität
8 München 2, Arcisstraße 21

[**] Reaktionen von Nitrosylkomplexen, 2. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 1. Mitteilung: [1].

dener, symmetrischer Cyclopentadienyl-Liganden durch folgende Absorptionen (in Klammern zum Vergleich die betreffenden Banden des Kobaltocens): 3090 (3060), 1416 (1412), 1103 (1103), 998 (993), 817 (859) und 785 (777) cm^{-1} . Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ($[\text{D}_8]$ -Tetrahydrofuran) tritt entsprechend ein Singulett für die Fünfring-Protonen bei $\tau = 5.08$ auf. Die Existenz von verbrückenden Hydrid-Liganden folgt zum einen aus der Metall-Hydrid-Schwingung bei nur 950 cm^{-1} (erwarteter Bereich $1100 \pm 300 \text{ cm}^{-1}$ ^[4]), die in charakteristischer Weise als breite Bande im IR-Spektrum erscheint (eine Schulter bei 890 cm^{-1} sowie eine weitere schwächere Bande bei 1052 cm^{-1} dürften ebenfalls Co—H-Schwingungen zuzuordnen sein, doch steht ein Beweis über die deuterierte Verbindung noch aus); zum anderen wird im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein Signal bei dem ungewöhnlich hohen τ -Wert 33.06 beobachtet. Dies und die hohe Symmetrie des Komplexes lassen sich am ehesten mit dem Vorliegen von μ_3 -Hydridobücken vereinbaren. Der Diamagnetismus ist ebenfalls in Einklang mit der vorgeschlagenen Struktur, in der die Co-Atome edelgaskonfiguriert sind und jeweils drei Metall-Metall-Bindungen eingehen.

Der Komplex (2) ist der erste Organometall-Vierkerncluster ohne Carbonyl-Liganden. Der Primärschritt seiner Bildung dürfte im nucleophilen Angriff von Hydrid am Nitrosyl-Stickstoff in (1) bestehen. Die katalytische Rolle des Aluminiumchlorids bei der Redox-Reaktion beruht wahrscheinlich auf einer Aktivierung des NO-Liganden durch koordinative Wechselwirkung mit dessen O-Atom. Analoge Wechselwirkungen sind bei Carbonyl-Metall-Komplexen beobachtet worden^[5].

Arbeitsvorschrift:

Sämtliche Arbeiten müssen unter Argon oder Stickstoff durchgeführt werden.

Zur Lösung von 1.6 g (42 mmol) LiAlH_4 und 5.3 g AlCl_3 in 200 ml THF tropft man unter Rühren eine Lösung von 6.16 g (20 mmol) (1) und 5.3 g AlCl_3 in 200 ml THF, wobei sich ca. 1.4 l Gas bildet. Nach 24 h wird das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand mit Benzol und Wasser kräftig gerührt, die benzolische Phase mit NaHCO_3 -Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Bei Abziehen des Benzols erhält man 2.15 g (43%) schon fast reines (2). Zu weitergehender Reinigung wird das Produkt in Pentan/Benzol (1 : 1) gelöst und über eine 10 cm hohe, 3 cm weite Schicht Al_2O_3 (Woelm, 7% H_2O) filtriert; Umkristallisation aus Pentan/THF (4 : 1) unter Tiefkühlung.

Eingegangen am 20. Juni 1973 [Z 876]

[1] J. Müller u. H. Dorner, Chem. Ber. 106, 1122 (1973).

[2] N. Flitcroft, J. Organometal. Chem. 15, 254 (1968).

[3] H. Brunner, J. Organometal. Chem. 12, 517 (1968).

[4] H. D. Kaesz u. R. B. Saillant, Chem. Rev. 72, 231 (1972).

[5] D. F. Shriver u. A. Alich, Coord. Chem. Rev. 8, 15 (1972).

Phasentransfer-katalysierte Erzeugung von Schwefelyliden im wässrigen System

Von Andreas Merz und Gottfried Märkl^[*]

Zunehmend wird über phasentransfer-katalysierte Zweiphasenreaktionen^[1] berichtet, bei denen anionische Reaktanden durch quartäre Ammoniumsalze (Benzyltri-

[*] Prof. Dr. G. Märkl und Dr. A. Merz
Fachbereich Chemie der Universität
84 Regensburg, Universitätsstraße 31