

Max Herberhold und Hartmut Brabetz

Übergangsmetallkomplexe mit N-haltigen Liganden, II¹⁾

Koordinationsverbindungen des Typs $C_5H_5Mn(CO)_2L$ mit organischen Nitrilen

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Universität München
(Eingegangen am 13. August 1970)

Organische Nitrile $R-C\equiv N$ (L) der aliphatischen (Acetonitril, Phenylacetonitril), der olefinischen (Fumarsäuredinitril, Zimtsäurenitril) und der aromatischen Reihe (Benzonitril, Pentafluorbenzonitril, *p*-substituierte Benzonitrile) lagern sich über das freie Elektronenpaar am Stickstoffatom der Cyangruppe an das in THF-Lösung photolytisch erzeugte Komplexfragment $[C_5H_5Mn(CO)_2]$ an. Die entstehenden Nitril-Komplexe **3** werden anhand ihrer IR-, ¹H-NMR- und Elektronenspektren charakterisiert. In den $C_5H_5Mn(CO)_2L$ -Verbindungen des Fumarsäuredinitrils (**3a**) und des Terephthalsäuredinitrils (**3f**) läßt sich eine starke Wechselwirkung zwischen der freien und der koordinativ gebundenen Cyangruppe beobachten.

Transition Metal Complexes of N-Containing Ligands, II¹⁾

Coordination Compounds of the Type $C_5H_5Mn(CO)_2L$ Involving Organic Nitriles

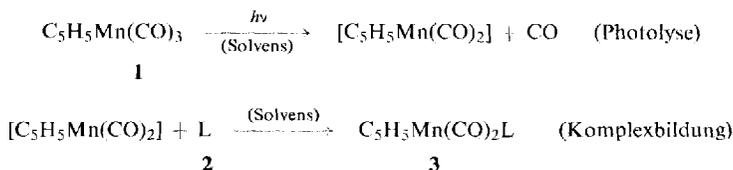
Organic nitriles $R-C\equiv N$ (L) add to the complex fragment $[C_5H_5Mn(CO)_2]$, generated by photolysis in THF solution, with the lone pair of electrons on the nitrogen atom of the cyano group. A series of $C_5H_5Mn(CO)_2L$ complexes **3** containing either aliphatic (acetonitrile, phenylacetonitrile), α,β -unsaturated (fumarodinitrile, cinnamonitrile) or aromatic nitriles (benzonitrile, pentafluorobenzonitrile, *p*-substituted benzonitriles) have been prepared and characterized on the basis of their infrared, ¹H-n. m. r. and electronic spectra. Strong interaction is observed between the free and the metal-coordinated cyano groups in the $C_5H_5Mn(CO)_2L$ complexes of fumarodinitrile (**3a**) and terephthalonitrile (**3f**).

Vergleichende spektroskopische Untersuchungen an Komplexen der Zusammensetzung $C_5H_5Mn(CO)_2L$ (L = neutraler, einzähliger Ligand) können dazu dienen, Aussagen über die Donator-Akzeptor-Eigenschaften der Liganden L zu machen^{2,3)}. Die Bedeutung dieser Methode beruht im wesentlichen auf zwei Erfahrungen: Zum einen lassen sich zahlreiche Verbindungen in Lösung durch eine photo-induzierte Umsetzung mit Cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl, $C_5H_5Mn(CO)_3$ (**1**), in beständige Komplexe des Typs $C_5H_5Mn(CO)_2L$ (**3**) überführen:

¹⁾ Als I. Mittel. dieser Reihe gilt: M. Herberhold, Angew. Chem. **80**, 314 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. **7**, 305 (1968).

²⁾ M. Herberhold und C. R. Jablonski, Chem. Ber. **102**, 778 (1969).

³⁾ R. B. King, Inorg. chim. Acta [Padova] **2**, 454 (1968).



Zum anderen besitzen die entstehenden Substitutionsprodukte **3** wie die Stammverbindung **1** zwei empfindliche spektroskopische Parameter, die über die Elektronendichte im Gesamtkomplex Auskunft geben können, nämlich die $\text{C}\equiv\text{O}$ -Valenzschwingungen der Mangan-carbonyl-Gruppen im IR-Spektrum und das scharfe Signal der Cyclopentadienyl-Ringprotonen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum. Wir haben am Beispiel der $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{L}$ -Komplexe mit π -gebundenen fünfgliedrigen Cycloolefin-Liganden (L) erstmals gezeigt²⁾, daß zwischen der Valenzkraftkonstante $k(\text{C}\equiv\text{O})$ und der chemischen Verschiebung der Cyclopentadienylprotonen $\tau_{\text{C}_5\text{H}_5}$ (in Aceton- d_6) ein angenähert linearer Zusammenhang besteht, wenn es sich um Koordinationsverbindungen desselben Strukturtyps handelt. Es lag nahe, auch andere Olefine als einzählige Liganden L in $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{L}$ -Komplexe einzubauen und auf diese Weise die koordinativen Eigenschaften der π -gebundenen Olefine zu überprüfen. So haben wir versucht, verschiedene Cyanolefine an das photolytisch erzeugte Komplexfragment $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2]$ zu koordinieren, um Zwischenglieder zwischen den bekannten π -Komplexen des Äthylens, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{C}_2\text{H}_4^{4,5)}$, vgl. auch l. c.^{6,7)}, und des Tetracyanäthylens, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{TCNE})^{1)}$, darzustellen und so den Einfluß des elektronenziehenden Cyansubstituenten auf die π -Komplexbildungsreaktion abzuschätzen⁸⁾. Dabei ergab sich jedoch, daß α,β -ungesättigte Nitrile wie Zimtsäurenitril, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$, oder Fumarsäuredinitril, *trans*- $\text{NC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$, der π -Komplexbildung auszuweichen versuchen und bevorzugt über das freie Elektronenpaar am Stickstoffatom der Cyangruppe an den $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2]$ -Rest gebunden werden. Um die Strukturaufklärung der Reaktionsprodukte zu erleichtern, haben wir einige typische organische Nitrile (L) mit dem koordinativ ungesättigten Komplex $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2]$ in THF-Lösung umgesetzt und die IR-, $^1\text{H-NMR}$ - und Elektronenspektren der so dargestellten $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{L}$ -Verbindungen verglichen. Außer den „olefinischen“ Nitrilen Fumarsäuredinitril und Zimtsäurenitril wurden die „aromatischen“ Nitrile Benzonitril⁹⁾ und Pentafluorbenzonitril sowie die „aliphatischen“ Nitrile Acetonitril⁹⁾ und Phenylacetonitril in die Untersuchungen einbezogen. Das Schwergewicht wurde jedoch auf Komplexe mit *p*-substituierten Benzonitril-Derivaten gelegt, um den Einfluß des Ringsubstituenten Z auf die spektroskopischen Parameter der Koordinationsverbindungen $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{NC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Z})$ zu klären.

4) H. P. Kögler und E. O. Fischer, Z. Naturforsch. **15b**, 676 (1960).

5) E. O. Fischer und M. Herberhold, Essays in Coordination Chemistry, Exper. Suppl. IX, S. 259–305, Birkhäuser Verlag, Basel 1964.

6) R. J. Angelici und W. Loewen, Inorg. Chem. **6**, 682 (1967).

7) M. L. Ziegler und R. K. Sheline, Inorg. Chem. **4**, 1230 (1965).

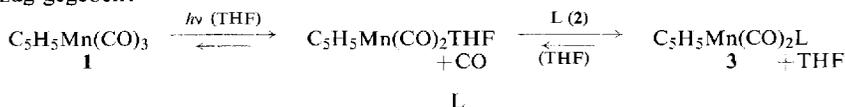
8) M. Herberhold und H. Brabetz, Vortrag auf der GDCh-Hauptversammlung Hamburg, September 1969, vgl. Angew. Chem. **81**, 921 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. **8**, 902 (1969).

9) W. Strohmeier und H. Hellmann, Z. Naturforsch. **19b**, 164 (1964).

Im folgenden wird zunächst die Darstellung der Nitril-Komplexe $C_5H_5Mn(CO)_2L$ und ihre spektroskopische Charakterisierung beschrieben. Anschließend¹⁰⁾ werden die Donator-Akzeptor-Eigenschaften der organischen Nitrile im System $C_5H_5Mn(CO)_2L$ diskutiert.

A. Darstellung und Eigenschaften der Komplexe

Koordinationsverbindungen des Typs $C_5H_5Mn(CO)_2L$ (**3**) können durch direkte UV-Bestrahlung einer Lösung von $C_5H_5Mn(CO)_3$ (**1**) und dem neuen Liganden L oder indirekt durch thermische Umsetzung des zunächst photolytisch erzeugten Tetrahydrofuran-Zwischenkomplexes $C_5H_5Mn(CO)_2THF$ mit dem Liganden L erhalten werden¹¹⁾. Da die entstehenden Komplexe **3** der olefinischen und aromatischen Nitrile (L) im Bereich der vom Quecksilber-Hochdruckbrenner emittierten Strahlung intensive Absorptionsbanden ($\lg \epsilon > 3$) zeigen und daher bei direkter Bestrahlung der Reaktionslösung mit Sekundärreaktionen gerechnet werden mußte, wurde der indirekten Methode über den Ätherkomplex $C_5H_5Mn(CO)_2THF$ der Vorzug gegeben:



2, 3a	NC—CH=CH—CN (<i>trans</i>) (FN)
b	NC—CH=CH—C ₆ H ₅ (<i>trans</i>) (ZN)
c	NC—C ₆ F ₅
d	NC—C ₆ H ₄ —NO ₂ -(<i>p</i>)
e	NC—C ₆ H ₄ —CF ₃ -(<i>p</i>)
f	NC—C ₆ H ₄ —CN-(<i>p</i>)
g	NC—C ₆ H ₄ —CO ₂ C ₂ H ₅ -(<i>p</i>)
h	NC—C ₆ H ₅
i	NC—C ₆ H ₄ —CH ₃ -(<i>p</i>)
j	NC—C ₆ H ₄ —OCH ₃ -(<i>p</i>)
k	NC—CH ₂ C ₆ H ₅
l	NC—CH ₃

Die diamagnetischen, kristallisierten Nitril-Komplexe **3a—l** sind im festen Zustand luftstabil. Die Komplexe der aliphatischen Nitrile (**3k** und **3l**) sind gelb, die der olefinischen Nitrile (**3a** und **3b**) bzw. des Perfluorbenzonnitrils (**3c**) intensiv rot. Bei den Verbindungen der *p*-substituierten Benzonnitrile (**3d—j**) verschiebt sich die für die Farbe verantwortliche Absorptionsbande zu längeren Wellen, wenn die elektronenziehende Wirkung des *p*-Substituenten zunimmt; die Farbe ändert sich dabei von gelb (**3i, j**) über gelbbraun (**3h**), orange (**3e**), rotbraun (**3g**) und rot (**3f**) nach violett (**3d**). Im allgemeinen lösen sich die Komplexe **3** sowohl in unpolaren (n-Hexan, Benzol, CCl₄) als auch in polaren (THF, Aceton, Äthanol) organischen Solvenzien; die Löslichkeit wird jedoch erheblich vermindert, wenn freie polare Gruppen wie Nitro- (**3d**), Cyan- (**3a, f**), Trifluormethyl- (**3e**) oder Äthoxycarbonyl-Substituenten (**3g**) im Nitril-Liganden vorliegen. In Lösung sind die Komplexe **3a—l** sehr luftempfindlich; bei der Zersetzung bildet sich stets teilweise die Stammverbindung $C_5H_5Mn(CO)_3$ (**1**) zurück.

¹⁰⁾ M. Herberhold und H. Brabetz, Chem. Ber. **103**, 3909 (1970), nachstehend.

¹¹⁾ M. Herberhold und C. R. Jablonski, Chem. Ber. **102**, 767 (1969).

B. IR- und ¹H-NMR-Spektren

In den ¹H-NMR-Spektren (in Aceton-d₆) (Tab. 1) wird in allen Fällen ein scharfes Singulett für die fünf gleichartigen Cyclopentadienylprotonen im Bereich von τ 5.35 bis 5.60 beobachtet. Die Signale der organischen Nitrile verschieben sich bei der Komplexbildung nur wenig.

In den IR-Spektren von **3a**–**1** ist der Bereich zwischen 2300 und 1800/cm besonders charakteristisch; neben der C \equiv N-Valenzschwingung (\sim 2200/cm) lassen sich zwei C \equiv O-Valenzschwingungen (<2000/cm, Rasse A₁ und B₁) erkennen, wie sie für eine Metall-dicarbonyl-Gruppierung (lokale Symmetrie C_{2v}) typisch sind. Sowohl die ν C \equiv N-Frequenz wie auch die beiden ν C \equiv O-Frequenzen werden deutlich von den Donator-Akzeptor-Eigenschaften des koordinativ gebundenen Nitrils beeinflusst (vgl. l. c.¹⁰, Tabelle).

Fumarsäuredinitril (FN) (**2a**) ist in den letzten Jahren mehrfach als Ligand in einkernigen Übergangsmetallkomplexen des Rhodiums [RhCl(CO)₂L(FN) (L = Pyridin, *p*-Toluidin)¹²]; [Rh(L)(L–L)(FN)]Cl (L = Pyridin; L–L = α,α' -Bipyridyl, *o*-Phenanthrolin, Äthylendiamin, 1,2-Bis(phenylthio)äthan)¹³], in Komplexen des Iridiums [IrX(P(C₆H₅)₃)₂(CO)(FN) (X = Cl, Br¹⁴, X = Cl, J¹⁵; X = H^{16, 17}); IrCl(P(C₆H₅)₃)₂(N₂)(FN)¹²]; IrCl(P(C₆H₅)₃)₂(FN)¹²] und in Komplexen des Platins [Pt(P(C₆H₅)₃)₂(FN)^{18, 19}] verwendet worden. In diesen Komplexen wird die koordinative Bindung zum Metall über die C=C-Doppelbindung des Cyanolefins ausgebildet; dies konnte in zwei Fällen [IrH(P(C₆H₅)₃)₂(CO)(FN)¹⁷] bzw. Pt(P(C₆H₅)₃)₂(FN)¹⁹] anhand einer Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden. Auch in Bis(fumarsäuredinitril)-nickel, Ni(NC–CH=CH–CN)₂²⁰, ist die C=C-Doppelbindung an das Metall koordiniert; wahrscheinlich besitzt dieser Komplex jedoch eine koordinations-polymere Struktur, in der die π -koordinierten Olefinliganden zusätzlich über die Cyangruppen an benachbarte Nickelatome gebunden werden und so als Brückenliganden wirken, wie es in ähnlicher Weise für Bis(acrylnitril)-nickel, Ni(H₂C=CH–CN)₂, vorgeschlagen wurde²¹. Für die Addukte des Kupferchlorids mit Fumarsäuredinitril, die der Zusammensetzung CuCl·FN bzw. 2 CuCl·FN entsprechen²², sind nur die C \equiv N-Valenzschwingungen bekannt, die eine eindeutige

¹² P. Uguagliati, G. Deganello, L. Busetto und U. Belluco, Inorg. Chem. **8**, 1625 (1969).

¹³ L. Busetto, G. Carturan, A. Palazzi und U. Belluco, J. chem. Soc. [London] A **1970**, 474.

¹⁴ W. H. Baddley, J. Amer. chem. Soc. **90**, 3705 (1968).

¹⁵ L. Vaska, Accounts chem. Res. **1**, 335 (1968).

¹⁶ W. H. Baddley, unveröffentlicht, vgl. l. c.¹⁷

¹⁷ L. Manojlović-Muir, K. W. Muir und J. A. Ibers, Discuss. Faraday Soc. **47**, 84 (1969);

K. W. Muir und J. A. Ibers, J. organomet. Chem. **18**, 175 (1969).

¹⁸ W. H. Baddley und J. M. Singer, unveröffentlicht; vgl. W. H. Baddley, Inorg. chim. Acta Rev. **2**, 7 (1968).

¹⁹ C. Panattoni, R. Graziani, G. Bandoli, D. A. Clemente und U. Belluco, J. chem. Soc. [London] B **1970**, 371.

²⁰ G. N. Schrauzer, J. Amer. chem. Soc. **81**, 5310 (1959); Chem. Ber. **94**, 642 (1961); vgl. G. N. Schrauzer, Advances in Organometallic Chemistry **2**, 1 (1964).

²¹ D. P. Tate, A. A. Buss, J. M. Augl, B. L. Ross, J. G. Grasselli, W. M. Ritchey und J. F. Knoll, Inorg. Chem. **4**, 1323 (1965).

²² S. K. Smirnov, O. G. Strukov, E. L. Gal'perin, S. S. Dubov und E. P. Sergeeva, Zh. Neorgan. Khim. **13**, 2990 (1968), C. A. **70**, 33884q (1969); Russ. J. inorg. Chem. **13**, 1540 (1968).

Tab. 1. ¹H-NMR-Daten von C₅H₅Mn(CO)₂L-Komplexen (L = Nitril)^{a)}

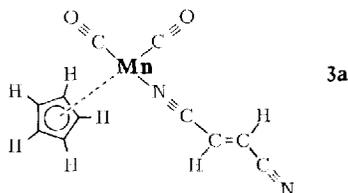
Nr.	Freies Nitril L	τ (Nitril)	Nr.	Komplex C ₅ H ₅ Mn(CO) ₂ L τ (Nitril)	Δτ ^{b)}
2a	NC-CH=CH'-CN (FN)	3.23	3a	AB-System 3.48 3.64 (J _{A,B} ~16,5 Hz)	5.39
2b	NC-CH=CH'-C ₆ H ₅ (ZN)	H' 2.47 H 3.80 C ₆ H ₅ ~2.55 (J _{H,H'} ~16 Hz)	3b	H' 2.64 H 3.81 C ₆ H ₅ ~2.55 (J _{H,H'} ~16 Hz)	5.47
2d	Z = NO ₂	A 1.92 B 1.62	3d	A 2.07 B 1.67 (J _{A,B} ~9 Hz)	5.36
2e	CF ₃	2.04	3e	2.13	5.37
2f	CN	2.00	3f	2.13	5.38
2g	CO ₂ C ₂ H ₅	A 2.10 B 1.86 CH ₂ 5.62 CH ₃ 8.64 (J ~7 Hz)	3g	A 2.25 B 1.93 CH ₂ 5.64 CH ₃ 8.65 (J ~7 Hz)	5.39
2h	H	C ₆ H ₅ (2.34) ^{c)}	3h	C ₆ H ₅ (2.43) ^{c)}	5.43
2i	CH ₃	A 2.40 B 2.64 ^{d)} CH ₃ 7.60	3i	A 2.52 B 2.68 ^{d)} CH ₃ 7.61 (J _{A,B} ~7.5 Hz)	5.45
2j	OCH ₃	A 2.34 B 2.94 OCH ₃ 6.10 (J _{A,B} ~9 Hz)	3j	A 2.45 B 2.97 OCH ₃ 6.15 (J _{A,B} ~8 Hz)	5.45
2k	NC-CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₂ 6.10 C ₆ H ₅ (2.67) ^{c)}	3k	CH ₂ 5.97 C ₆ H ₅ (2.71) ^{e)}	5.55
2l	NC-CH ₃	CH ₃ 7.96	3l	CH ₃ 7.80	5.59

a) In Aceton-d₆, bezogen auf das Resiprotonensignal des Lösungsmittels (τ 7.97).b) Verschiebung des Zentrums des Phenylprotonensignals des Liganden NC-C₆H₄-Z bei der Komplexbildung.

c) Zentrum des Multipletts.

d) Signale infolge H_B-CH₃-Spin-Spin-Kopplung verbreitert.

Entscheidung zwischen π -Olefin-Komplex und σ -Nitril-Komplex nicht zulassen. – Der intensiv rote Komplex $C_5H_5Mn(CO)_2(NC-CH=CH-CN)$ (**3a**) enthält jedoch mit Sicherheit eine freie olefinische Doppelbindung:



Die wichtigste Stütze für diese Strukturzuordnung liefert das 1H -NMR-Spektrum (Tab. 1): Während die beiden olefinischen Protonen des freien Liganden **2a** als Singulett (τ 3.23 in Aceton- d_6) erscheinen, ist dieses Signal im Komplex **3a** in ein AB-System (τ 3.48 und 3.64) aufgespalten. Die Kopplungskonstante ($J_{H,H'}$ 16.5 Hz) hat den für freie, *trans*-disubstituierte Äthylenderivate zu erwartenden Wert; demgegenüber sollte bei der π -Bindung eines Olefins an ein neutrales Metallcarbonyl-Fragment eine deutliche Abnahme der *trans*-Kopplungskonstanten beobachtet werden (vgl. l. c.^{23,24}). Weiterhin läßt sich die chemische Verschiebung der Cyclopentadienylprotonen (τ 5.39) sehr gut mit den entsprechenden Werten der $C_5H_5Mn(CO)_2L$ -Komplexe aromatischer Nitrile (**3c–j**) vergleichen¹⁰), während im Falle eines π -gebundenen Cyanoolefins eine merkliche Verschiebung des C_5H_5 -Signals zu niedrigeren Feldern eintreten sollte⁸).

Überraschenderweise zeigt das IR-Spektrum von **3a** jedoch nur eine einzige $C\equiv N$ -Valenzfrequenz (2179/cm in Benzol), die gegenüber dem freien FN (**2a**) um 58/cm erniedrigt ist. Sowohl diese ungewöhnlich große Verschiebung zu niedrigeren Frequenzen wie auch die scheinbare Äquivalenz der beiden CN-Gruppen im IR-Spektrum läßt sich nur dann mit einer unsymmetrischen Koordination von **2a** über eine der beiden Nitrilgruppen in Einklang bringen, wenn das Cyanoolefin FN im Komplex **3a** Akzeptorfunktionen ausübt und über die Metall \rightarrow Ligand-Rückbindung Ladung vom $[C_5H_5Mn(CO)_2]$ -Fragment übernimmt.

Wie Fumarsäuredinitril (FN) (**2a**) scheint auch Zimtsäurenitril (ZN) (**2b**) in den bisher bekannt gewordenen Übergangsmetallkomplexen stets über die $C=C$ -Doppelbindung an das Metall gebunden zu sein. So ist die Verbindung $Pt(P(C_6H_5)_3)_2(ZN)$ ¹⁸) ein π -Olefin-Komplex, und das vermutlich polymere Bis(zimtsäurenitril)-nickel, $Ni(ZN)_2$ ^{20,25}), ist den entsprechenden Koordinationsverbindungen des Acrylnitrils und des Fumarsäuredinitrils strukturanalog. Bei der Anlagerung von ZN (**2b**) an das Komplexbruchstück $[C_5H_5Mn(CO)_2]$ wird die koordinative Bindung dagegen über das freie Elektronenpaar am Stickstoffatom der Cyangruppe ausgebildet. Im 1H -NMR-Spektrum von $C_5H_5Mn(CO)_2(NC-CH=CH'-C_6H_5)$ (**3b**) in Aceton- d_6

²³) E. Weiss, K. Stark, J. E. Lancaster und H. D. Murdoch, *Helv. chim. Acta* **46**, 288 (1963).

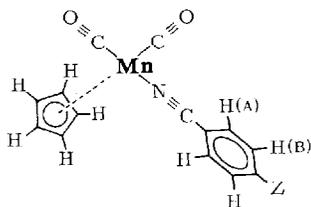
²⁴) A. N. Nesmeyanov, K. Ahmed, L. V. Rybin, M. I. Rybinskaya und Yu. A. Ustynyuk, *J. organomet. Chem.* **10**, 121 (1967); *Ber. Akad. Wiss. UdSSR* **175**, 1070 (1967), *C. A.* **68**, 49712 b (1968); *Proc. Acad. Sci. USSR, Chem. Sect.* **175**, 718 (1967).

²⁵) *National Distillers and Chemical Corporation* (Erf. J. Feldman, B. A. Saffer und M. Thomas) *Amer. Pat.* 3.194.848 (1965), *C. A.* **63**, 9989 (1965); *Amer. Pat.* 3.251.893 (1966), *C. A.* **65**, 2147 (1966).

lassen sich neben dem Singulett der fünf Cyclopentadienylprotonen (τ 5.47) die nur geringfügig verschobenen Signale des Zimtsäurenitril-Liganden bei $\tau \sim 2.55$ (Phenylgruppe), 2.64 (H' , $J_{H,H'}$ ~ 16 Hz) und 3.81 (H, $J_{H,H'}$ ~ 16 Hz) erkennen; die entsprechenden Absorptionen des freien Liganden liegen bei τ 2.55 (Phenylgruppe), 2.47 (H') und 3.80 (H). Erwartungsgemäß bleibt die Kopplungskonstante $J_{H,H'}$ der beiden olefinischen Protonen bei der Komplexbildung fast unverändert. Im Gegensatz zum Fumarsäuredinitril-Komplex **3a** liegt die $C\equiv N$ -Valenzschwingung im Zimtsäuredinitril-Komplex **3b** mit 2207/cm nur unwesentlich niedriger als im freien Liganden (2216/cm in Benzol). Im übrigen fällt auf, daß die charakteristischen spektroskopischen Daten ($\nu C\equiv O$, $\nu C\equiv N$, $\tau_{C_5H_5}$) der $C_5H_5Mn(CO)_2$ -Komplexe mit Benzonitril (**3h**) und mit dem „vinylogen“ Zimtsäurenitril (**3b**) außerordentlich ähnlich sind¹⁰).

In der Reihe der $C_5H_5Mn(CO)_2$ -Komplexe mit aromatischen Nitrilen war der Grundkörper $C_5H_5Mn(CO)_2(NC-C_6H_5)$ (**3h**) bekannt⁹. *p*-Substituierte Benzonitrile $NC-C_6H_4-Z$ (**2d–g**, **i**, **j**) setzen sich ebenfalls bereitwillig mit dem Komplexfragment $[C_5H_5Mn(CO)_2]$ um; die Darstellung der Komplexe **3d–g**, **i**, **j** ist allerdings wegen der Abtrennung des überschüssigen freien Nitrils (**2d–g**, **i**, **j**) vom Komplex etwas langwierig.

In allen $C_5H_5Mn(CO)_2$ -Komplexen der aromatischen Nitrile (**3d–j**) ist die $C\equiv N$ -Valenzschwingung gegenüber dem freien Nitril (**2d–j**) zu längeren Wellen verschoben (siehe l. c.¹⁰, Tabelle); die Frequenzerniedrigung $\Delta\nu C\equiv N$ liegt im Bereich von 4–34/cm, sie wird umso ausgeprägter, je stärker elektronenziehend der zur komplex gebundenen Nitrilgruppe *p*-ständige Substituent Z ist. Es ist bemerkenswert, daß der Komplex des Terephthalsäuredinitrils, $C_5H_5Mn(CO)_2(NCC_6H_4CN)$ (**3f**), wie die analoge Fumarsäuredinitril-Verbindung **3a** (s. o.) im IR-Spektrum nur eine einzige $\nu C\equiv N$ -Absorption erkennen läßt (2203/cm in Benzol); in ähnlicher Weise wurde auch für den kationischen Ruthenium(II)-Komplex $[Ru(NH_3)_5(NCC_6H_4CN)]^{2+}$ des Terephthalsäuredinitrils (1,4-Dicyan-benzols) nur eine $C\equiv N$ -Valenzbande beobachtet, während der entsprechende Komplex des isomeren 1,3-Dicyan-benzols im IR-Spektrum zwei deutlich verschiedene $\nu C\equiv N$ -Frequenzen zeigt²⁶. Die ausgeprägte Wechselwirkung zwischen der freien und der koordinierten Cyangruppe in **3f** wird weiterhin aus dem ¹H-NMR-Spektrum deutlich; das Singulett der 4 Phenylprotonen im freien Terephthalsäuredinitril (**2f**) (τ 2.00 in Aceton-*d*₆) wird bei der Koordination einer Cyangruppe an das Fragment $[C_5H_5Mn(CO)_2]$ zwar etwas zu höheren Feldern verschoben (τ 2.13), aber nicht aufgespalten. In ähnlicher Weise



²⁶) R. E. Clarke und P. C. Ford, Inorg. Chem. **9**, 227 (1970).

bleibt das Signal des *p*-Trifluormethyl-benzonitrils (**2e**) (τ 2.04) auch im Komplex **3e** (τ 2.13) als Singulett erhalten (Tab. 1).

Die *p*-substituierten Benzonitrile $\text{NC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Z}$ zeigen im allgemeinen Fall als A, A', B, B'-Systeme ein symmetrisches Muster für die Phenylprotonen, aus dem sich die chemischen Verschiebungen der beiden Protonensorten A und B nach der einfachen Schwerpunktsformel für AB-Systeme leicht errechnen lassen. Folgende Gesetzmäßigkeiten werden beobachtet:

a) Das Zentrum des Phenylprotonensignals verschiebt sich bei der Koordination eines aromatischen Nitrils um $\Delta\tau$ 0.10 ± 0.03 zu höheren Feldern; offenbar steigt die Ladungsdichte im Sechsring bei der Komplexbildung geringfügig an. Die Kopplungskonstanten $J_{A,B}$ bleiben praktisch unverändert.

b) Die zur Cyangruppe *o*-ständigen Protonen (A) werden durch die Komplexbildung deutlich stärker beeinflusst als die *m*-ständigen Protonen (B). Diese bei den Komplexen **3d**, **3i** und **3j** klar ersichtliche Regel wurde zur Zuordnung der A- und B-Protonen in **3g** benutzt. Offensichtlich wird die Polarität der Nitrilgruppe durch die Komplexbildung vermindert; dieselben Effekte auf die Ringprotonen sind zu erwarten, wenn über die Metall \rightarrow Ligand-Rückbindung elektrische Ladung an das aromatische Nitril abgegeben wird. Die Unterschiede in der chemischen Verschiebung der Protonen A und B [$\tau(A) - \tau(B)$] werden erwartungsgemäß bei der Komplexbildung größer, wenn Z elektronenziehenden Charakter besitzt (**d**, **g**) und vermindern sich im Falle elektronenliefernder Substituenten (**i**, **j**).

c) Die chemische Verschiebung der Cyclopentadienylprotonen ($\tau_{\text{C}_5\text{H}_5}$) wird durch den *p*-Substituenten im aromatischen Nitril beeinflusst.

Während die photo-induzierte Umsetzung von $\text{W}(\text{CO})_6$ mit Pentafluorbenzonitril (**2c**) offenbar zu sehr instabilen gelben Mono- bzw. Disubstitutionsprodukten führt²⁷⁾, scheint die elektronenziehende Pentafluorphenylgruppe im glatt erhältlichen Komplex **3c** eher stabilisierend zu wirken. Andere Substitutionsprodukte von Metallcarbonylen mit **2c** sind bisher nicht bekannt, jedoch wurden Addukte mit Borhalogeniden ($\text{BX}_3 \cdot \text{N} \equiv \text{C} - \text{C}_6\text{F}_5$; X = Cl, Br)²⁸⁾ und mit Titan-tetrachlorid ($\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{N} \equiv \text{C} - \text{C}_6\text{F}_5$)²⁸⁾ sowie der Ruthenium(II)-Komplex $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{N} \equiv \text{C} - \text{C}_6\text{F}_5)]^{2+}$ ²⁶⁾ beschrieben.

Im Gegensatz zu allen $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{L}$ -Verbindungen mit olefinischen und aromatischen Nitrilen (**3a-j**) wird in den entsprechenden Komplexen des Acetonitrils (**3l**)⁹⁾ und des Phenylacetonitrils (**3k**) eine leichte Erhöhung der $\text{C} \equiv \text{N}$ -Streckschwingung gegenüber dem freien Nitril (**2l**, **k**) beobachtet. Die im IR-Spektrum des unkoordinierten Acetonitrils (**2l**) (vgl. l. c.²⁹⁾) auftretende Bande bei etwa 2290/cm, die als Kombinationsschwingung ($\delta\text{CH}_3 + \nu\text{C}-\text{C}$) gedeutet wird, ist im Komplex **3l** verschwunden; in ähnlicher Weise fehlt diese Bande im kationischen Ruthenium(II)-Komplex $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{N} \equiv \text{C} - \text{CH}_3)]^{2+}$ ²⁶⁾, obwohl im Ruthenium(III)-Kation $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{N} \equiv \text{C} - \text{CH}_3)]^{3+}$ ²⁶⁾ und in den Acetonitril-Addukten mit Lewis-Säu-

²⁷⁾ M. L. N. Reddy, M. R. Wiles und A. G. Massey, Nature [London] **217**, 740 (1968).

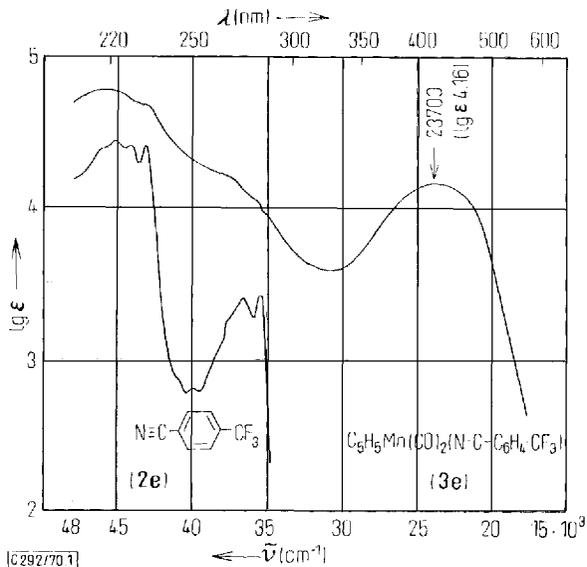
²⁸⁾ J. Chatt, R. L. Richards und D. J. Newman, J. chem. Soc. [London] A **1968**, 126.

²⁹⁾ E. L. Pace und L. J. Noe, J. chem. Physics **49**, 5317 (1968).

ren^{30,31}) deutlich zwei Banden im Nitrilbereich erscheinen. In den ¹H-NMR-Spektren von **3k** und **3l** liegen die Signale der zur koordinativ gebundenen Nitrilgruppe α -ständigen Wasserstoffatome bei etwas niedrigerem Feld als im freien Liganden, während bei der Komplexbildung aller olefinischen (**2a, b**) und aromatischen (**2c–j**) Nitrile die Signale der benachbarten Protonen zu höheren Feldern verschoben werden.

C. Elektronenspektren

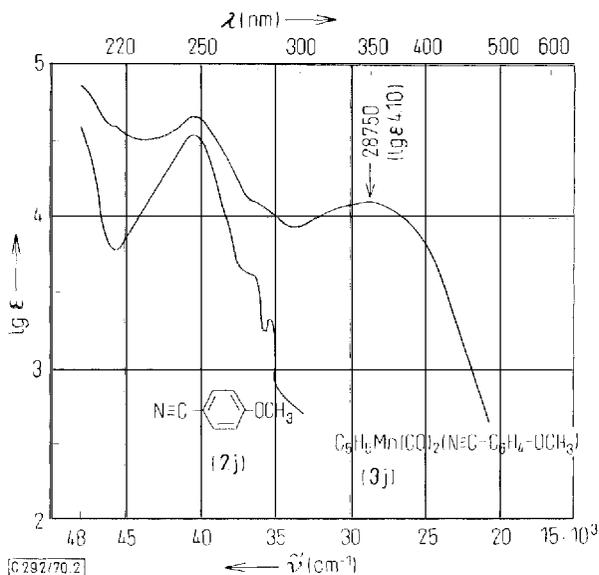
Die optischen Spektren der $C_5H_5Mn(CO)_2L$ -Komplexe mit olefinischen (**3a, b**) und aromatischen (**3c–j**) Nitrilen lassen im Bereich von 30000–50000/cm (333 bis 200 nm) deutlich die Absorptionsbanden des freien Nitrils erkennen. Die Maxima der freien Liganden erscheinen im Komplex als Maxima oder Schultern fast bei derselben Energie; in einigen Fällen (**3b, c, e, f, h**) kann auch die Feinstruktur des Liganden in der Absorptionskurve der Komplexverbindungen wiedererkannt werden. Die molaren Extinktionskoeffizienten der aromatischen Nitrile **2b–j**, die in der für π, π^* -Übergänge charakteristischen Größenordnung von $\lg \epsilon \sim 4$ liegen, steigen bei der Koordination an das Fragment $[C_5H_5Mn(CO)_2]$ etwas an. In Abbild. 1 und 2 sind als Beispiele die Elektronenspektren des *p*-Trifluormethyl-benzonitrils (**2e**) und des *p*-Methoxy-benzonitrils (**2j**) sowie die der entsprechenden Komplexe **3e** und **3j** wiedergegeben.



Abbild. 1. Elektronenspektren von *p*-Trifluormethyl-benzonitril (**2e**) und Cyclopentadienylmangan-dicarbonyl-(*p*-trifluormethyl-benzonitril) (**3e**) in Äthanol

³⁰⁾ J. Reedijk, A. P. Zuur und W. L. Groeneveld, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **86**, 1127 (1967).

³¹⁾ B. Swanson und D. F. Shriver, Inorg. Chem. **9**, 1406 (1970).



Abbild. 2. Elektronenspektren von *p*-Methoxy-benzonitril (**2j**) und Cyclopentadienyl-mangandicarbonyl-(*p*-methoxy-benzonitril) (**3j**) in Äthanol

Außer den „Ligandenabsorptionen“ des koordinierten Nitrils tritt in den optischen Spektren der $C_5H_5Mn(CO)_2L$ -Komplexe **3a–j** jeweils eine breite, unstrukturierte Bande im Bereich von 15000–30000/cm (667–333 nm) auf, die wegen ihrer beträchtlichen Halbwertsbreite und ihrer hohen Molextinktion ($lg \epsilon \sim 4$) einem erlaubten Übergang vom Charge-Transfer-Typ (CT) zuzuordnen ist. Das Bandenmaximum $\tilde{\nu}_{max}(CT)$ verschiebt sich bathochrom, wenn der Nitril-Ligand elektronenziehende

Tab. 2. Elektronenspektren von $C_5H_5Mn(CO)_2L$ -Komplexen (L = Nitril) in Äthanol

Nr.	Komplex $C_5H_5Mn(CO)_2L$ L =	$\tilde{\nu}_{max}$ [cm ⁻¹] (lg ϵ)
3a	<i>trans</i> -NC-CH=CH-CN(FN)	19 500 (3.67) \sim 35 500 Sch. (3.47), \sim 43 500 Sch. (4.11)
3b	<i>trans</i> -NC-CH=CH-C ₆ H ₅ (ZN)	23 500 (3.65) 36 500 (4.39), 45 000 (4.43), 46 000 (4.50)
3c	NC-C ₆ F ₅	23 000 (3.49) 36 000 Sch. (3.57), 43 500 (4.18), 47 000 (4.09)
	NC-  -Z	
3d	Z = NO ₂	19 100 (a) ^{a)} 39 000 (a) ^{a)}
3e	CF ₃	23 700 (4.16) 35 600 Sch. (4.01), 36 900 Sch. (4.14), 43 200 Sch. (4.64), \sim 45 500 (4.76)
3f	CN	21 500 (4.05) 34 400 Sch. (3.94), 35 500 Sch. (4.09), 40 500 (4.70), 42 500 (4.72)
3g	CO ₂ C ₂ H ₅	22 500 (4.06) \sim 35 500 Sch. (4.04), 40 200 (4.61), 42 000 (4.70)
3h	H	27 000 (3.97) \sim 45 100 (4.60)
3i	CH ₃	27 800 (4.00) \sim 36 000 Sch. (3.92), \sim 41 700 Sch. (4.52), 43 300 (4.62)
3j	OCH ₃	28 750 (4.10) 40 000 (4.61)
3k	NC-CH ₂ C ₆ H ₅	27 200 (2.84) \sim 36 500 Sch. (3.75)
3l	NC-CH ₃	26 700 (2.80)

a) Die Lösung des Komplexes zersetzt sich langsam im UV-Licht oder beim Erwärmen.

Substituenten enthält, die in Konjugation zur koordinativ gebundenen Cyangruppe stehen. Die Energie zur Anregung beim Maximum nimmt also ab, wenn die Rückbindung vom Metall zum olefinischen oder aromatischen Nitril erleichtert wird.

Es liegt nahe, diese Absorption als CT-Übergang vom Mangan bzw. vom Fragment $[C_5H_5Mn(CO)_2]$ zum Nitril-Liganden zu deuten und mit der Rückbindung aus den d-Orbitalen des Metalls in die π^* -Molekülorbitale des Nitrils in Zusammenhang zu bringen. Diese Zuordnung wird insbesondere durch die Beobachtung gestützt, daß bei den Komplexen der *p*-substituierten Benzonnitrile **3d**–**j** ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen der Energie des Bandenmaximums $\tilde{\nu}_{max}$ und den Hammettschen Substituentenkonstanten σ_p besteht¹⁰). Interessanterweise tritt auch bei den Ruthenium(II)-Komplexen des Typs $[Ru(NH_3)_5(N \equiv C-C_6H_4-Z)]^{2+}$ eine entsprechende breite Bande ($lg \epsilon \sim 4$) auf, die ebenfalls aufgrund der Substituentenabhängigkeit des Absorptionsmaximums als Metall \rightarrow Ligand-CT-Bande interpretiert wurde²⁶); im Elektronenspektrum der analogen Ruthenium(III)-Komplexe, bei denen die Metall \rightarrow Nitril-Rückbindung keine Rolle spielt, fehlt diese Absorption.

Die $C_5H_5Mn(CO)_2L$ -Komplexe des Acetonitrils (**3l**) und Phenylacetonitrils (**3k**) zeigen zwischen 20000 und 30000/cm (500–333 nm) nur ein schwaches Maximum in der ansteigenden Absorptionskurve [27200/cm ($lg \epsilon$ 2.84) (**3k**) bzw. 26700/cm ($lg \epsilon$ 2.80) (**3l**)]. Der gegenüber den Komplexen der olefinischen und aromatischen Nitrile erheblich geringere Extinktionskoeffizient dieser Absorption läßt vermuten, daß es sich hier nicht mehr um den erwähnten Metall \rightarrow Nitril-Charge-Transfer-Übergang handelt. Im übrigen zeigt die etwas unterschiedliche Form des CT-Überganges bei den Koordinationsverbindungen **3a**–**j**, daß die intensive CT-Bande offenbar im Gebiet von 23000–29000/cm (435–345 nm) schwächere Banden überlagert. Diese weniger intensiven Absorptionen entsprechen möglicherweise der Absorption, die für die Stammverbindung $C_5H_5Mn(CO)_3$ (**1**) bei etwa 30500/cm (328 nm; $lg \epsilon$ 3.05³², 3.03³³), vgl. l. c.³⁴) beobachtet wird.

Herrn Professor Dr. E. O. Fischer danken wir herzlich für sein Interesse und für die großzügige Förderung dieser Arbeit. Herrn cand. chem. D. Plabst danken wir für die Aufnahme zahlreicher Elektronenspektren, Herrn Dozent Dr. H. Brunner, Herrn Dozent Dr. R. D. Fischer und Herrn Dr. C. G. Kreiter für ausgedehnte Diskussionen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die Unterstützung unserer Untersuchungen durch Sach- und Personalmittel zu besonderem Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

Sämtliche Umsetzungen wurden unter gereinigtem Stickstoff als Schutzgas durchgeführt. Die Lösungsmittel (THF, Benzol, n-Hexan) waren absolut und wurden vor Gebrauch im N_2 -Strom aus tiefblauen Lösungen des Benzophenon-Ketyls ($(C_6H_5)_2CO/Na$) abdestilliert. Zur Säulenchromatographie wurde neutrales Aluminiumoxid der Fa. Merck (Akt.-St. III) verwendet, das zuvor bei 150–180° i. Hochvak. ausgeheizt und durch Abkühlen in N_2 -Atmosphäre mit Stickstoff beladen worden war. Die Schmelz- bzw. Zers.-Punkte wurden mit einem Schmelzpunktsapparat der Fa. Büchi (nach Dr. Tottoli) bestimmt und sind unkorrigiert.

³²) R. T. Lundquist und M. Cais, J. org. Chemistry **27**, 1167 (1962).

³³) H. Falk, Mh. Chem. **100**, 411 (1969).

³⁴) D. S. Alderdice, J. molecular Spectroscopy **15**, 509 (1965).

Die IR-Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer Modell 21 aufgenommen; für die Lösungsspektren (in Benzol) im $\nu\text{C}\equiv\text{N}$ - und $\nu\text{C}\equiv\text{O}$ -Bereich ($4\text{--}6\ \mu$) wurde LiF-Optik verwendet. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren in Aceton- d_6 wurden mit dem Varian A 60 vermessen; zur Eichung diente das Restprotonensignal des Lösungsmittels (τ 7.97 relat. int. TMS).

Für die Aufnahme der Elektronenspektren (PMQ II der Fa. Zeiss) wurden etwa $0.10\text{--}1.00$ mg des Komplexes abgewogen und unter N_2 in UV-reinem Äthanol („Uvasol“) rasch gelöst ($\sim 10^{-4}m$ Lösungen). Wegen der kleinen Einwaagen und der zwar geringen, aber nicht völlig auszuschließenden Zersetzung sind die molaren Extinktionskoeffizienten (Tab. 2) nicht sehr genau.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Komplexe 3a–1

1.02 g (5 mMol) *Cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl* (**1**) werden in einem Rundkolben aus Jenaer Glas oder Duran gelöst. Die hellgelbe Lösung wird unter heftigem Rühren bei Raumtemp. 6 Stdn. lang mit einem wassergekühlten Quecksilber-Hochdruckbrenner (Hanovia S-200 W) bestrahlt, wobei eine klare, intensiv weinrote Lösung des Ätherkomplexes $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{THF}$ entsteht, zu der man 10 mMol des Nitril-Liganden (**2a–1**) gibt. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei 40° gerührt, danach das Solvens i. Wasserstrahlvak. abgezogen und der Rückstand auf eine mit Al_2O_3 in n-Hexan gefüllte Säule aufgegeben. Das Ausgangsmaterial **1** läßt sich mit reinem n-Hexan eluieren; mit Benzol werden sowohl das unveränderte Nitril (**2a–1**) wie auch der Nitril-Komplex (**3a–1**) ausgewaschen. Der Rückstand der benzolischen Lösung wird i. Hochvak. so lange auf $40\text{--}60^\circ$ erwärmt, bis sich das freie Nitril (**2a–1**) vollständig verflüchtigt hat. Der zurückbleibende Rohkomplex (**3a–1**) wird anschließend noch weiter gereinigt. Reinausbeuten $10\text{--}30\%$.

1. *Cyclopentadienyl-mangan-dicarbonyl-fumarsäuredinitril* (**3a**): Das Rohprodukt **3a** wurde aus wenig Methanol nach Filtrieren der Lösung über Filterflocken durch Zutropfen von Wasser wieder gefällt: 191 mg tiefrotes **3a** (15%). Der Komplex zersetzte sich oberhalb 100° , i. Hochvak. war er bei 60° unter teilweiser Zers. etwas flüchtig.

$\text{MnC}_{11}\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2$ (254.1) Ber. Mn 21.62 C 51.99 H 2.77 N 11.02
Gef. Mn 21.21 C 51.75 H 3.08 N 10.70
Mol.-Gew. 254 (massenspektroskop.)

2. *Cyclopentadienyl-mangan-dicarbonyl-zimtsäurenitril* (**3b**): Umfällung analog **3a** aus Methanol/Wasser. Das rote Kristallpulver (259 mg, 17%) zersetzte sich oberhalb 90° .

$\text{MnC}_{16}\text{H}_{12}\text{NO}_2$ (305.2) Ber. Mn 18.00 C 62.97 H 3.96 N 4.59
Gef. Mn 17.55 C 63.50 H 4.26 N 4.24

3. *Cyclopentadienyl-mangan-dicarbonyl-pentafluorbenzonitril* (**3c**): Die Lösung des Rohkomplexes in siedendem n-Hexan wurde heiß über Filterflocken filtriert. Bereits bei Raumtemp. kristallisierte reines **3c** aus; die Fällung wurde bei -30° vervollständigt. 424 mg kupferrote, metallisch glänzende Nadeln (23%), Zers.-P. $\sim 98^\circ$.

$\text{MnC}_{14}\text{H}_5\text{F}_5\text{NO}_2$ (369.1) Ber. Mn 14.88 C 45.55 H 1.37 N 3.80
Gef. Mn 14.82 C 45.72 H 1.47 N 4.01
Mol.-Gew. 353 (osmometr. in Benzol)

4. *Cyclopentadienyl-mangan-dicarbonyl-(p-nitro-benzonitril)* (**3d**): Die filtrierte Lösung des tiefviolett Rohproduktes in wenig THF wurde mit der vierfachen Menge n-Hexan versetzt. Bei -30° fielen dunkle, messing-glänzende Blättchen aus, die i. Hochvak. bei Raumtemp. getrocknet wurden. Ausb. 275 mg (17%), Zers. bei 145° unter Verpuffen.

$\text{MnC}_{14}\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_4$ (324.2) Ber. Mn 16.95 C 51.87 H 2.80 N 8.64
Gef. Mn 16.84 C 52.52 H 2.92 N 8.71

5. *Cyclopentadienyl-mangan-dicarbonyl-(p-trifluormethyl-benzonitril)* (**3e**): Der orange-farbene Rohkomplex wurde bei 80°/~10⁻² Torr sublimiert. 156 mg (9%) eines feinkristallinen orangefarbenen Pulvers, das sich bei ~128° zersetzte.

MnC₁₅H₉F₃NO₂ (347.2) Ber. Mn 15.82 C 51.89 H 2.61 N 4.04
Gef. Mn 16.09 C 51.73 H 2.60 N 4.06

6. *Cyclopentadienyl-mangan-dicarbonyl-terephthalsäuredinitril* (**3f**): Durch Umfällen aus Methanol/Wasser analog **3a** ließen sich 274 mg (18%) eines tiefroten Pulvers erhalten, das sich oberhalb 150° zersetzte.

MnC₁₅H₉N₂O₂ (304.2) Ber. Mn 18.06 C 59.23 H 2.98 N 9.21
Gef. Mn 17.76 C 59.33 H 3.19 N 9.10

7. *Cyclopentadienyl-mangan-dicarbonyl-(p-äthoxycarbonyl-benzonitril)* (**3g**): Das braunrote Rohprodukt wurde wie **3d** mit überschüssigem n-Hexan aus einer konz. THF-Lösung gefällt. 246 mg (14%) braunrote Blättchen, die bei 113° zu einer dunkelroten Flüssigkeit schmolzen und sich bei ~120° zersetzten.

MnC₁₇H₁₄NO₄ (351.2) Ber. Mn 15.64 C 58.13 H 4.02 N 3.99
Gef. Mn 15.12 C 58.73 H 4.13 N 4.36

8. *Cyclopentadienyl-mangan-dicarbonyl-benzonitril*⁹⁾ (**3h**): Der gelbe Komplex wurde analog **3a** aus Methanol/Wasser umgefällt. Ausb. 237 mg (17%), Schmp. 105° (Zers.) (Lit.⁹⁾: 115°, Zers.).

9. *Cyclopentadienyl-mangan-dicarbonyl-(p-tolunitril)* (**3i**): Bei der Kristallisation aus n-Hexan (analog **3c**) bildeten sich hellgelbe, zu Büscheln vereinigte Nadeln, die bei 85° zu einer zähen, roten Flüssigkeit schmolzen (Zers.). Ausb. 352 mg (24%).

MnC₁₅H₁₂NO₂ (293.2) Ber. Mn 18.74 C 61.45 H 4.13 N 4.78
Gef. Mn 18.62 C 61.31 H 4.30 N 4.73

10. *Cyclopentadienyl-mangan-dicarbonyl-(p-methoxy-benzonitril)* (**3j**): Der Rohkomplex wurde wie **3a** durch tropfenweise Zugabe von Wasser aus einer konz. Lösung in Methanol gefällt. 200 mg (13%) gelbes Pulver, Schmp. 108° (Zers.).

MnC₁₅H₁₂NO₃ (309.2) Ber. Mn 17.77 C 58.27 H 3.91 N 4.53
Gef. Mn 17.80 C 58.89 H 4.15 N 4.64

11. *Cyclopentadienyl-mangan-dicarbonyl-phenylacetoneitril* (**3k**): Nach Umfällen aus Methanol/Wasser analog **3a** gelbes, feinkristallines Pulver (264 mg, 18%), Schmp. 95° (Zers.).

MnC₁₅H₁₂NO₂ (293.2) Ber. Mn 18.74 C 61.45 H 4.13 N 4.78
Gef. Mn 18.60 C 61.33 H 4.20 N 4.75

12. *Cyclopentadienyl-mangan-dicarbonyl-acetonitril*⁹⁾ (**3l**): Der gelbe Komplex wurde wie **3c** aus n-Hexan umkristallisiert. 217 mg (20%), Schmp. 107° (Zers.) (Lit.⁹⁾: 117°, Zers.).

[292/70]