

Austauschreaktionen an komplexgebundenen Liganden von Elementen der V. Hauptgruppe, IV<sup>1)</sup>

## Darstellung und Reaktionen von Dicarboxylcyclopentadienyl-(dipseudohalogenphenylphosphin)mangan(I)-Komplexen

Mathias Höfler\* und Manfred Schnitzler

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Köln,  
D-5000 Köln-41, Haedenkampstr. 2

Eingegangen am 23. Juli 1973

Durch Chlor/Pseudohalogen-Austausch am  $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{PPhCl}_2$  (**1**) werden die entsprechenden  $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{PPhX}_2$ -Komplexe (**2–5**) ( $\text{X} = \text{CN}, \text{NCO}, \text{NCS}, \text{N}_3$ ) dargestellt. **3** ( $\text{X} = \text{NCO}$ ) addiert leicht Alkohole und Amine unter Bildung von Carbamidsäure- und Harnstoff-Derivaten  $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{PPh}(\text{NHCO}_2\text{R})_2$  (**6** und **7**) bzw.  $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{PPh}[\text{NHC}(\text{O})\text{N}\ddot{\text{A}}\text{t}_2]_2$  (**8**). Bei Umsetzung von **5** ( $\text{X} = \text{N}_3$ ) mit CO bzw.  $\text{PPh}_3$  wird **3** ( $\text{X} = \text{NCO}$ ) bzw.  $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{PPh}(\text{N}_3)(\text{NPPH}_3)$  (**10**) erhalten. Die IR- und Massenspektren der Verbindungen **2–10** werden diskutiert.

### Exchange Reactions at Complexed Ligands of Elements of Group VB, IV<sup>1)</sup>

#### Preparation and Reactions of Dicarboxylcyclopentadienyl(dipseudohalogenophenylphosphine)-manganese(I)

The complexes  $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{PPhX}_2$  ( $\text{X} = \text{CN}, \text{NCO}, \text{NCS}, \text{N}_3$ ) (**2–5**) are synthesized from  $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{PPhCl}_2$  (**1**) by chlor/pseudohalogen exchange reactions. **3** ( $\text{X} = \text{NCO}$ ) adds easily alcohols and amines forming  $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{PPh}(\text{NHCO}_2\text{R})_2$  (**6** and **7**) ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ ) i. e.  $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{PPh}[\text{NHC}(\text{O})\text{NEt}_2]_2$  (**8**). The reaction of **5** with CO yields **3** ( $\text{X} = \text{NCO}$ ); with  $\text{PPh}_3$  however only one  $\text{N}_3$ -group reacts forming  $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{PPh}(\text{N}_3)(\text{NPPH}_3)$  (**10**). The i. r. and mass spectra of the compounds **2–10** are discussed.

In früheren Arbeiten konnte gezeigt werden<sup>2,3)</sup>, daß sich Halogenphosphin-Komplexe wegen der leichten Austauschbarkeit des Halogenatoms gegen andere Gruppen gut zu „Peripherie-Reaktionen“ eignen. In Fortsetzung dieser Arbeiten untersuchten wir nun das Verhalten von  $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{PPhCl}_2$  (**1**) ( $\text{Cp} = \text{Cyclopentadienyl}$ ) gegenüber Pseudohalogeniden.

**1** wurde seiner stabilen Mn—P- und seiner reaktionsfähigen P—Cl-Bindung wegen als Ausgangsmaterial gewählt. Es ist entweder durch Umsetzung von  $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{PPh}(\text{N}\ddot{\text{A}}\text{t}_2)_2$  mit wasserfreiem  $\text{HCl}$ <sup>1)</sup> oder durch Bestrahlen von  $\text{CpMn}(\text{CO})_3$  in THF und anschließende Umsetzung des intermediär gebildeten  $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{THF}$ -Komplexes mit Phenyldichlorphosphin leicht zugänglich<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> III. Mittel.: M. Höfler und M. Schnitzler, Chem. Ber. 105, 1133 (1972).

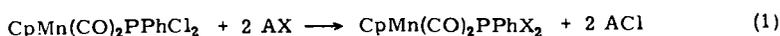
<sup>2)</sup> M. Höfler und W. Marre, Angew. Chem. 83, 174 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 10, 187 (1971).

<sup>3)</sup> Th. Kruck, M. Höfler, H. Jung und H. Blume, Angew. Chem. 81, 533 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 8, 522 (1969).

<sup>4)</sup> W. Strohmeier und F. J. Müller, Chem. Ber. 100, 2812 (1967).

### I. Umsetzung von $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{PPhCl}_2$ (**1**) mit Pseudohalogeniden

Durch Variation von Lösungsmittel, Temperatur und Pseudohalogenid gelang es, einen jeweils vollständigen Chlor/Pseudohalogenid-Austausch zu erreichen, gemäß:



| <b>1</b>              | <b>2-5</b>   |                       |
|-----------------------|--------------|-----------------------|
| $\text{A}^+$          | $\text{X}^-$ | $\text{X}$            |
| Ag                    | CN           | <b>2</b> CN           |
| Ag, K                 | NCO          | <b>3</b> NCO          |
| $\text{NH}_4$ , 1/2Hg | NCS          | <b>4</b> NCS          |
| Na                    | $\text{N}_3$ | <b>5</b> $\text{N}_3$ |

Tab. 1. Umsetzungen von **1** mit Pseudohalogeniden ( $\text{R} = \text{CpMn}(\text{CO})_2$ )

| Agens                     | Reakt.-Zeit (h) | Temp. | Lösungsmittel          | Reaktionsprodukte   |
|---------------------------|-----------------|-------|------------------------|---|
| AgCN                      | 20              | 65°C  | THF                    | keine Reaktion  |
| AgCN                      | 15              | 95°C  | $\text{CH}_3\text{CN}$ | $\text{R}-\text{PPh}(\text{CN})_2$ ( <b>2</b> )   |
| KNCO                      | 24              | 65°C  | THF                    | $\text{R}-\text{PPh}(\text{NCO})_2$ ( <b>3</b> ) u. $\text{R}-\text{PPhCl}(\text{NCO})$ |
| AgNCO                     | 10              | 20°C  | $\text{CH}_3\text{CN}$ | $\text{R}-\text{PPh}(\text{NCO})_2$ ( <b>3</b> )  |
| $\text{NH}_4\text{SCN}$   | 6               | 20°C  | THF                    | $\text{R}-\text{PPh}(\text{NCS})_2$ ( <b>4</b> )  |
| $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ | 1               | 20°C  | THF                    | $\text{R}-\text{PPh}(\text{NCS})_2$ ( <b>4</b> )  |
| $\text{NaN}_3$            | 6               | 20°C  | THF                    | $\text{R}-\text{PPh}(\text{N}_3)_2$ ( <b>5</b> )  |

Aus Tab. 1 ist ersichtlich, daß die Reaktionen bei Verwendung von Schwermetall-Pseudohalogeniden anstelle der entsprechenden Ammonium- oder Alkalialzschonender und schneller ablaufen. Weiterhin hat das Lösungsmittel einen entscheidenden Einfluß auf den Reaktionsablauf. So läßt sich z. B. **2** nicht aus **1** und AgCN in THF darstellen<sup>5)</sup>.

Während bei den Umsetzungen von Cyanphosphinen mit Metallcarbonylen und deren Derivaten oft Komplexe mit einer oder mehreren P—CN-Brücken gebildet werden<sup>6,7)</sup>, eignet sich die hier angewandte Methode des Chlor-Austausches zur gezielten Darstellung von über Phosphor gebundenen einkernigen Cyanphosphin-Komplexen.

Die zum Halogen-Austausch erforderlichen Reaktionsbedingungen sind jedoch insgesamt drastischer als bei den entsprechenden unkomplexierten Phosphinen.

Auf der Suche nach weiteren Darstellungsmethoden für **2** wurde in Analogie zur Darstellung von **1** aus  $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{PPh}(\text{N}\ddot{\text{A}}\text{t}_2)_2$  letzteres mit reinem HCN im Autoklaven umgesetzt. Bei Raumtemperatur war jedoch neben sehr viel Zersetzungsprodukten nur eine geringe Menge einer gelben Substanz isolierbar, nach dem IR-Spektrum ein Gemisch mehrerer Substanzen, das u. a. auch **2** enthält.

<sup>5)</sup> C. E. Jones und K. J. Coskran, *Inorg. Chem.* **10**, 1936 (1971).

<sup>6)</sup> J. F. Nixon und J. R. Swain, *J. Organomet. Chem.* **21**, P 13 (1970).

<sup>7)</sup> C. E. Jones und K. J. Coskran, *Inorg. Chem.* **10**, 1664 (1971).

### Eigenschaften

Die Verbindungen 2–5, kristalline gelbe Festsubstanzen, sind in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln außer Pentan leicht löslich.

Tab. 2. Eigenschaften der dargestellten Verbindungen

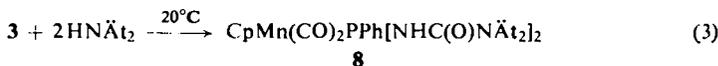
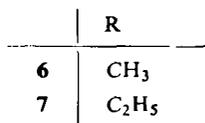
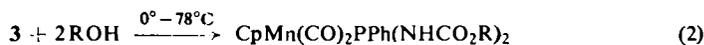
| Komplex                                 | Farbe    | Schmp. | Bemerkungen                      |
|---|----------|--------|----------------------------------|
| R–PPh(CN) <sub>2</sub> (2)              | gelb     | 105°C  | schmilzt unter Zers.             |
| R–PPh(NCO) <sub>2</sub> (3)             | hellgelb | 63°C   | subl. langsam ab 40°C            |
| R–PPh(NCS) <sub>2</sub> (4)             | gelb     | 92°C   | Zers. ab 110°C, Gasentwicklung   |
| R–PPh(N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (5) | hellgelb | 50°C   | i. Hochvak. ab 30°C Gasentwickl. |

### II. Reaktionen von CpMn(CO)<sub>2</sub>PPhX<sub>2</sub> (X = NCO (3) und NCS (4)) mit Alkoholen und Aminen

Isocyanato- und Isothiocyanatophosphine liefern bei der Umsetzung mit Alkoholen Carbamidsäure- und Thiocarbamidsäure- sowie mit Aminen schon unter milden Reaktionsbedingungen die entsprechenden Harnstoff- und Thioharnstoff-phosphoryl-Derivate<sup>8–10</sup>.

Die Komplexe 3 und 4 lieferten, jeweils mit reinem Alkohol bzw. Amin umgesetzt, gut kristallisierende Verbindungen. Infolge ihrer höheren Molekülmasse und der empfindlicheren Phosphinliganden zersetzen sie sich jedoch im Massenspektrometer bereits stark und täuschen so die Anwesenheit von Produktgemischen vor. Die Substanzen wurden daher vorwiegend aufgrund ihrer NMR- und IR-Spektren sowie der Elementaranalyse charakterisiert.

3 lieferte mit Alkoholen und Aminen in glatter Reaktion die erwarteten Carbamid-säure- und Harnstoff-Derivate:



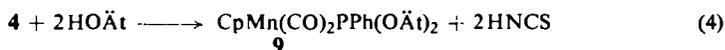
6 zeigt im NMR-Spektrum ein Singulett bei  $\tau$  6.38, 7 ein für die Äthylgruppe charakteristisches Quartett bei  $\tau$  5.85 (CH<sub>2</sub>) und ein Triplett bei  $\tau$  8.80 (CH<sub>3</sub>). Entsprechend wird für 8 ebenfalls nur ein Triplett und ein Quartett gefunden ( $\tau$  8.80 bzw. 6.70). Die Resonanzen der Cp-Protonen liegen bei  $\tau$  5.38 für 6 bzw. 5.35 für 7 sowie 5.55 für 8.

<sup>8)</sup> A. C. Haven, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 842 (1955).

<sup>9)</sup> G. Tomaschewski und O. Zanke, Z. Chem. **10**, 117 (1970).

<sup>10)</sup> D. T. Elmore und J. R. Ogle, J. Chem. Soc. **1959**, 2286.

Aus **4** und Äthanol erhält man dagegen bei 78°C reines  $\text{CpMn(CO)}_2\text{PPh(O}\ddot{\text{A}}\text{t)}_2$  (**9**):

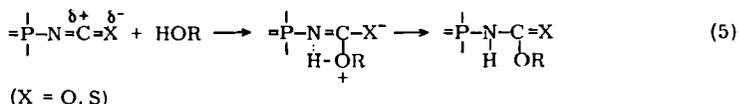


Das Produkt stimmt nach IR, NMR und Masse mit einer aus **1** und Äthanol dargestellten Vergleichssubstanz überein.

Die Umsetzung von **4** mit Diäthylamin bei Raumtemperatur führt zu einem Gemisch aus  $\text{CpMn(CO)}_2\text{PPh(N}\ddot{\text{A}}\text{t)}_2$  und verschiedenen Additionsprodukten.

Demnach bildet **3** mit Alkoholen und Aminen unter den angegebenen Reaktionsbedingungen ausschließlich die Additionsprodukte **6**, **7** und **8**, während **4** unter gleichen Bedingungen bevorzugt Substitutionsprodukte wie **9** liefert.

Nimmt man nun für die Additionsreaktionen (2) und (3) den gleichen Mechanismus an, wie er für Isocyanate und Isothiocyanate in der organischen Chemie gesichert ist<sup>11)</sup>, so ergibt sich für diese Reaktionen folgender Verlauf (anstelle von HOR entsprechend  $\text{HNRC}_2$ ):

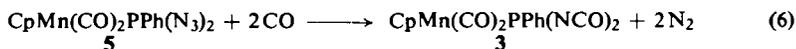


Neben dem Kohlenstoffatom enthalten die Verbindungen **3** und **4** jedoch noch das Phosphoratom als elektrophiles Zentrum, das zu ersterem in Konkurrenz treten kann. Ein Angriff am Phosphor — und damit eine Substitutionsreaktion — ist dabei umso wahrscheinlicher, je stärker positiviert dieser und je weniger polar die  $\text{C}=\text{X}$ -Gruppe ist. Daneben spielen die Nucleophilie des angreifenden Agens und die Verfügbarkeit energetisch günstiger d-Orbitale des komplexierten Phosphoratoms, sowie die Stärke der Phosphor-Stickstoff-Bindung der  $\text{NCX}$ -Gruppe eine Rolle<sup>12)</sup>.

Ersetzt man also in der  $\text{NCO}$ -Gruppe den Sauerstoff durch den weniger elektronegativen Schwefel, so kann die Substitution am Phosphor in Konkurrenz zur Addition an der  $\text{NCS}$ -Gruppe treten.

### III. Reaktionen von $\text{CpMn(CO)}_2\text{PPh(N}_3)_2$ (**5**) mit Kohlenmonoxid und Triphenylphosphin

Da die massenspektroskopische Charakterisierung von **5** wegen seiner großen Unbeständigkeit schwierig war, wurde versucht, seine Konstitution auch durch Folgereaktionen zu sichern. Dazu wurde frisch hergestelltes **5** mit CO und  $\text{PPh}_3$  umgesetzt. Dabei bildete sich im ersten Falle  $\text{CpMn(CO)}_2\text{PPh(NCO)}_2$  (**3**) sowie  $\text{CpMn(CO)}_3$  (durch Abspaltung des gesamten Phosphinliganden):



Einen Überblick über die angewandten Reaktionsbedingungen gibt Tab. 3.

Durch Heraussublimieren von  $\text{CpMn(CO)}_3$  erhält man nach Umkristallisieren reines **3** in ca. 30proz. Ausbeute (bezogen auf eingesetztes **1**).

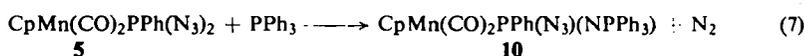
<sup>11)</sup> E. S. Gould, Mechanismus und Struktur in der organischen Chemie, 2. Aufl., S. 647 ff., Verlag Chemie, Weinheim 1964.

<sup>12)</sup> M. F. Lappert und H. Pyszora, Advan. Inorg. Chem. Radiochem. **9**, 133 (1966).

Tab. 3. Umsetzungen von **5** mit CO

| CO-Druck<br>(at) | Reakt.-<br>Zeit (h) | Temp. | Produkte                                      |
|------------------|---------------------|-------|---|
| 1                | 5                   | 20°C  | <b>5</b> (keine Reaktion)                     |
| 1                | 6                   | 40°C  | <b>5</b> und <b>3</b>                         |
| 1                | 18                  | 40°C  | <b>5</b> , <b>3</b> und CpMn(CO) <sub>3</sub> |
| 40               | 12                  | 20°C  | <b>5</b> und wenig CpMn(CO) <sub>3</sub>      |
| 40               | 6                   | 60°C  | <b>5</b> , <b>3</b> und CpMn(CO) <sub>3</sub> |
| 40               | 18                  | 60°C  | <b>3</b> und CpMn(CO) <sub>3</sub>            |

Setzt man **5** mit PPh<sub>3</sub> um, so reagiert bereits bei Raumtemperatur eine Azido-Gruppe zur Phosphinimido-Gruppe:



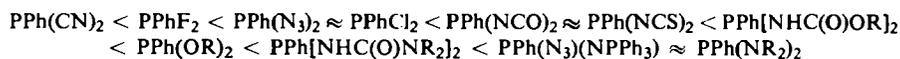
Temperaturerhöhung auf 80°C und Verlängerung der Reaktionsdauer auf 50 h ergaben keine weitere Reaktion. Die Einführung der stark basischen Phosphinimido-Gruppe hat folglich eine wesentliche Stabilisierung der zweiten Azido-Gruppe zur Folge. Dies zeigt sich auch in dem wesentlich höheren Zersetzungspunkt von **10** (130°C) im Vergleich zu **5** (50°C).

Für die Reaktion (7) ist als erster Schritt der Angriff von PPh<sub>3</sub> am endständigen Stickstoffatom einer N<sub>3</sub>-Gruppe wahrscheinlich, wie für analoge Reaktionen organischer Azide nachgewiesen<sup>13)</sup>.

Mit CO reagieren organische Azide jedoch erst bei höheren Temperaturen und hohem Druck<sup>14)</sup>. Die relativ leicht und bereits bei niedrigen CO-Partialdrücken erfolgende Bildung des Isocyanatophosphin-Komplexes **3** aus **5** sowie das völlige Ausbleiben dieser Reaktion bei Temperaturen unterhalb des Zersetzungspunktes von **5** machen dagegen bei dieser Reaktion (6) eine primäre Abspaltung von molekularem Stickstoff (intermediäre Bildung eines Nitrens) wahrscheinlich.

### IR-Spektren

Entsprechend der niedrigen Symmetrie (C<sub>s</sub>, Liganden als Punktmassen; bzw. C<sub>2v</sub>, lokale Symmetrie) werden bei den untersuchten Komplexen stets zwei Banden im νCO-Bereich gefunden (vgl. Tab. 4). Aus ihrer Lage können die relativen Donor-Akzeptor-Eigenschaften der verschiedenen Phosphinliganden entnommen werden<sup>4)</sup>. Bei den hier aufgeführten Liganden ergibt sich dabei folgende Reihe, in der die Ladungsdichte am Metall zunimmt:



Interessant ist, daß die νCO-Banden bei PPh(CN)<sub>2</sub> als Ligand kurzweiliger liegen als die des entsprechenden PPhF<sub>2</sub>-Komplexes. P(CN)<sub>3</sub> sollte daher ein noch besserer Elektronenakzeptor sein als PF<sub>3</sub><sup>15)</sup>.

<sup>13)</sup> H. Bock und M. Schmöller, Chem. Ber. **102**, 38 (1969).

<sup>14)</sup> R. P. Bennett und W. B. Hardy, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 3295 (1968).

<sup>15)</sup> Th. Kruck, Angew. Chem. **79**, 27 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 53 (1967).

Tab. 4. IR-Spektren der Verbindungen des Typs  $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{PPhX}_2^{\text{a)}$ 

| X =    | CN 2         | NCO 3 | NCS 4 | N <sub>3</sub> 5 | NHCO <sub>2</sub> Ät 7 | NHC(O)NÄt <sub>2</sub> 8 | OÄt 9                  | (N <sub>3</sub> )(NPPh <sub>3</sub> ) 10 | F 1) | Cl 1) | NÄt <sub>2</sub> 1) | Zuordnung  |
|--------|--------------|-------|-------|------------------|------------------------|--------------------------|------------------------|--|------|-------|---------------------|--|
|        |              |       |       |                  | 3404                   | 3442                     |                        |  |      |       |                     | $\nu\text{N}-\text{H}^{\text{c)}$                          |
| 2184 w | 2240<br>2265 |       | 1955  | 2117<br>2136     |                        |                          | 2112 (N <sub>3</sub> ) |  |      |       |                     | $\nu\text{X}$ bzw.<br>$\nu_{\text{as}}\text{X}^{\text{c)}$ |
| 2170 w | 2223         |       | 1957  | 2116             |                        |                          | 2102 (N <sub>3</sub> ) |  |      |       |                     | $\nu\text{X}$ bzw.<br>$\nu_{\text{as}}\text{X}^{\text{b)}$ |
| 1978   | 1966         | 1965  | 1968  | 1968             | 1959                   | 1939                     | 1946                   | 1935                                     | 1976 | 1973  | 1933                | $\nu\text{CO A}^{\text{c)}$                                |
| 1961   | 1947         | 1949  | 1956  | 1956             | 1941                   | 1941                     | 1935                   | 1928                                     | 1958 | 1957  | 1925                | $\nu\text{CO A}^{\text{b)}$                                |
| 1919   | 1908         | 1914  | 1911  | 1911             | 1883                   | 1868                     | 1883                   | 1872                                     | 1916 | 1916  | 1865                | $\nu\text{CO A}^{\text{c)}$                                |
| 1900   | 1887         | 1894  | 1897  | 1897             | 1882                   | 1870                     | 1869                   | 1863                                     | 1895 | 1900  | 1865                | $\nu\text{CO A}^{\text{b)}$                                |
|        |              |       |       |                  | 1722                   | 1661                     |                        |  |      |       |                     | $\nu\text{C}=\text{O}^{\text{e)}$                          |
|        |              |       |       |                  | 1738                   | 1646                     |                        |  |      |       |                     | $\nu\text{C}=\text{O}^{\text{b)}$                          |
|        |              |       |       |                  | 1707                   | 1647                     |                        |  |      |       |                     | $\nu_{\text{s}}\text{X}^{\text{c)}$                        |
|        | 1425         |       |       | 1216             |                        |                          |                        |  |      |       |                     | $\nu_{\text{s}}\text{X}^{\text{b)}$                        |
|        | 1425         |       |       | 1240             |                        |                          |                        |  |      |       |                     |  |

a) Aufgenommen mit einem IR-10 Spektrophotometer der Firma Beckman. Wenn nicht anders angegeben, sind alle Intensitäten sehr stark (vs).

b) In K.Br.

c) In  $\text{CCl}_4$ -Lösung.

Trotz gleicher Elektronegativität von NCO, NCS und Cl<sup>16)</sup> liegen die CO-Valenzfrequenzen bei **3** und **4** langwelliger als bei **1**. Wahrscheinlich wird hier die Rückbindung des Metalls in die Phosphor-d-Orbitale durch deren teilweise Inanspruchnahme infolge von  $\pi$ -Wechselwirkungen des Phosphors mit den Pseudohalogenid-Gruppen erschwert.

Einen sehr stark elektronenschiebenden Effekt übt die Triphenylphosphinimido-Gruppe aus; denn trotz gleichzeitiger Anwesenheit einer stark elektronenziehenden Azido-Gruppe ist die Lage der CO-Banden von **10** fast gleich wie bei CpMn(CO)<sub>2</sub>PPh-(N $\ddot{A}$ t<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.

Aus dem IR-Spektrum von **3** läßt sich aufgrund der pseudosymmetrischen NCO-Valenzschwingung bei 1425 cm<sup>-1</sup> die Bindung der NCO-Gruppe an den Phosphor über das Stickstoffatom ableiten (Iso-Struktur<sup>17,18</sup>). Obwohl eine entsprechende symmetrische Valenzschwingung bei **4** nicht sicher zugeordnet werden kann, beweist hier die langwellige Lage der pseudo-antisymmetrischen NCS-Valenzschwingung ebenfalls das Vorliegen der Iso-Struktur<sup>17)</sup>. Im Falle von **3** wird dies außerdem durch die Additionsreaktionen mit Alkoholen und Aminen unterstützt.

Die Verbindungen **6**, **7** und **8** zeigen starke Absorptionsbanden bei 1646 bis 1738 cm<sup>-1</sup>. Diese entsprechen den Valenzschwingungen der Carbonyl-Gruppe in substituierten Carbamidsäure- und Harnstoff-Derivaten. Die N-H-Valenzschwingungen dieser Verbindungen liegen bei 3404 und 3442 cm<sup>-1</sup>.

### Massenspektren

Der massenspektrometrische Abbau der Verbindungen des Typs CpMn(CO)<sub>2</sub>PPhX<sub>2</sub> ist gekennzeichnet durch Zerfallsreaktionen, die typisch für das CpMn(CO)<sub>2</sub>-Phosphingerüst und den PPhX<sub>2</sub>-Liganden sind. Daneben ist eine Reihe von Umlagerungsreaktionen zu beobachten, die von der Natur des Restes X abhängen. Je nach Größe und Art von X besteht die primäre Fragmentierung in der gekoppelten Abspaltung beider CO-Gruppen und/oder dem Abbau des Phosphinliganden (vgl. Tab. 5).

Im folgenden sei nur kurz auf die Besonderheiten der einzelnen Spektren eingegangen. (Für eine ausführliche Diskussion der Massenspektren von Verbindungen des Typs CpMn(CO)<sub>2</sub>PPhX<sub>2</sub> s. l. c.<sup>19)</sup> und <sup>20)</sup>.)

Bei **2–4** (X = CN, NCO, NCS) wird analog zur Halogen-Abspaltung aus CpMn(CO)<sub>2</sub>PBr<sub>3</sub><sup>20)</sup> neben CO die Eliminierung von Pseudohalogen-Gruppen beobachtet.

Entsprechend der Zersetzlichkeit von **5** kann hier der Molekülpeak nur bei 20 eV mit geringer rel. Intensität (0.5) beobachtet werden. Daß aus dieser Verbindung sehr leicht N<sub>2</sub> abgespalten wird, belegt das Auftreten der Bruchstücke CpMnPPhN<sub>3</sub>N<sup>+</sup> (*m/e* 284), CpMnPPhN<sup>+</sup> (*m/e* 242), PPhN<sup>+</sup> (*m/e* 122) und MnPN<sup>+</sup> (*m/e* 100). Vergleichbar dazu ist die Abspaltung von CO aus **3**, die zu Fragmenten MnPN(NCO)<sup>+</sup> (*m/e* 142) und PPhN<sup>+</sup> (*m/e* 122) führt.

<sup>16)</sup> E. Fluck, Z. Naturforsch. **19B**, 869 (1964).

<sup>17)</sup> D. B. Sowerby, J. Inorg. Nucl. Chem. **22**, 205 (1961).

<sup>18)</sup> F. A. Miller und W. K. Baer, Spectrochim. Acta **18**, 1311 (1962).

<sup>19)</sup> J. Müller und M. Herberhold, J. Organomet. Chem. **13**, 399 (1968).

<sup>20)</sup> J. Müller und K. Fenderl, J. Organomet. Chem. **19**, 123 (1969).

Interessant ist im Spektrum von **4** das Auftreten eines Signals bei  $m/e$  368, das der Abspaltung eines Schwefelatoms aus  $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{PPh}(\text{NCS})_2$  entspricht. Weiterhin treten Bruchstücke auf wie  $\text{PPh}(\text{NCS})\text{S}^+$  ( $m/e$  198),  $\text{MnPPhS}^+$  ( $m/e$  195),  $\text{MnPS}_2^+$  ( $m/e$  150),  $\text{PPh}(\text{H})\text{S}^+$  ( $m/e$  141),  $\text{PPhS}^+$  ( $m/e$  140) und  $\text{MnS}_2^+$  ( $m/e$  119), die nur durch Umlagerungen und anschließende CN-Abspaltung entstanden sein können.

Tab. 5. Massenspektroskopische Abbauprodukte der Verbindungen des Typs  $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{PPhX}_2$  2–5 (70 eV)\*)

| Ion                                   | 2 $m/e$ | rel. Int. **) | 3 $m/e$ | rel. Int. | 4 $m/e$ | rel. Int. | 5 $m/e$ | rel. Int. |
|---------------------------------------|---------|---------------|---------|-----------|---------|-----------|---------|-----------|
| $\text{M}^+$                          | 336     | 4.5           | 368     | 17.5      | 400     | 13.0      | 368     | —         |
| $\text{M}^+ - \text{X}$               | —       | —             | 326     | 3.0       | 342     | 15.0      | 326     | 0.5       |
| $\text{M}^+ - 2\text{X}$              | 284     | 1.3           | —       | —         | —       | —         | —       | —         |
| $\text{M}^+ - 2\text{CO}$             | 280     | 16.0          | 312     | 33.5      | 344     | 32.0      | 312     | 0.5       |
| $\text{M}^+ - 2\text{CO} - \text{X}$  | —       | —             | 270     | 1.0       | 286     | 11.0      | —       | —         |
| $\text{M}^+ - 2\text{CO} - 2\text{X}$ | —       | —             | 228     | 0.5       | 228     | 0.5       | 228     | 2.3       |
| $\text{CpMnPh}^+$                     | —       | —             | 197     | 0.5       | —       | —         | 197     | 3.5       |
| $\text{CpMnX}^+$                      | —       | —             | 162     | 4.0       | 178     | 1.8       | —       | —         |
| $\text{CpMn}^+$                       | 120     | 17.0          | 120     | 6.5       | 120     | 12.0      | 120     | 100       |
| $\text{PPhX}^+$                       | 134     | 0.5           | 150     | 100       | 166     | 100       | —       | —         |
| $\text{PPh}^+$                        | 108     | 4.5           | 108     | 5.0       | 108     | 12.0      | 108     | 12.0      |
| $\text{CpPPh}^+$                      | 173     | 6.8           | 173     | 26.0      | 173     | 16.0      | 173     | 13.0      |
| $\text{MnPh}^+$                       | —       | —             | 132     | 0.5       | 132     | 2.2       | 132     | 21.0      |
| $\text{Ph}^+$                         | 77      | 1.5           | 77      | 11.0      | 77      | 2.2       | 77      | 32.0      |
| $\text{PC}_6\text{H}_4^-$             | 107     | 10.0          | 107     | 9.0       | 107     | 15.0      | 107     | 41.0      |

\*) Alle Massenspektren wurden mit einem Atlas- $\text{CH}_4$ -Spektrometer aufgenommen. Für die Aufnahme der Spektren danken wir Herrn Dipl.-Chem. H. Vilter.

\*\*\*) Bezogen auf  $[\text{CpMnCO}^+] = 100$ .

Tab. 5 bringt die wichtigsten und intensivsten Bruchstücke der Verbindungen 2–5.

Die Konstitution der Carbamidsäure- und Harnstoff-Derivate **7** und **8** konnte ebenfalls aufgrund ihrer Massenspektren eindeutig bestimmt werden. Zwar kann bei **8** der Molekülpeak nicht mehr beobachtet werden, jedoch tritt das Bruchstück  $\text{M}^+ - 2\text{CO}$  ( $m/e$  458) mit relativ hoher Intensität (9.0) auf. Charakteristisch für das Abbauverhalten dieser Additionsverbindungen sind in Konkurrenz zur CO-Eliminierung stattfindende Abspaltungen der an **3** addierten Äthanol- bzw. Diäthylamin-Reste einerseits, sowie von Cyansäure  $\text{HNCO}$  andererseits. Dies führt zu Abbauprodukten der Zusammensetzung  $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{PPh}(\text{NCO})[\text{NHC}(\text{O})\text{O}\ddot{\text{A}}\text{t}]$  und  $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{PPh}(\text{NCO})[\text{NHC}(\text{O})\text{N}\ddot{\text{A}}\text{t}_2]$  einerseits, sowie  $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{PPh}(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{t})[\text{NHC}(\text{O})\text{O}\ddot{\text{A}}\text{t}]$  und  $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{PPh}(\text{N}\ddot{\text{A}}\text{t}_2)[\text{NHC}(\text{O})\text{N}\ddot{\text{A}}\text{t}_2]$  andererseits, sowie deren massenspektroskopischen Abbauprodukten (Tab. 6).

Das Spektrum von **10** zeigt keinen dem Molekülpeak entsprechenden Massenpeak  $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{PPh}(\text{N}_3)(\text{NPPh}_3)^+$ . Hier wird unter den Bedingungen im Massenspektrometer hauptsächlich  $\text{PPh}_3$  abgespalten und abgebaut. Die entsprechenden Signale erscheinen mit großer rel. Intensität. Bei höheren Massenzahlen finden sich weitere Bruchstücke des Phosphinliganden wie  $\text{NPPh}_3^+$  ( $m/e$  276) und  $\text{PPhNPPh}_3^+$  ( $m/e$  384).

Tab. 6. Massenspektren der Verbindungen **7** und **8** im oberen Massenbereich bei 70 eV  
 $CpMn(CO)_2PPh(NHCO_2\ddot{A}t)_2$  (**7** \*)

| <i>m/e</i> | rel. Int. | Ion                             | entspricht $M^+$ –                  |
|------------|-----------|---------------------------------|-------------------------------------|
| 460        | 3.3       | $CpMn(CO)_2PPh[NHC(O)X]_2^+$    |                                     |
| 417        | 5.0       | $CpMn(CO)_2PPhX[NHC(O)X]^+$     | – HNCO                              |
| 414        | 3.3       | $CpMn(CO)_2PPh(NCO)[NHC(O)X]^+$ | – HO $\ddot{A}t$                    |
| 404        | 69.0      | $CpMnPPh[NHC(O)X]_2^+$          | – 2CO                               |
| 371        | 3.3       | $CpMn(CO)_2PPh(NCO)X^+$         | – HNCO, – HO $\ddot{A}t$            |
| 361        | 100       | $CpMnPPhX[NHC(O)X]^+$           | – 2CO, – HNCO                       |
| 358        | 45.0      | $CpMnPPh(NCO)[NHC(O)X]^+$       | – 2CO, – HO $\ddot{A}t$             |
| 315        | 5.0       | $CpMnPPh(NCO)X^+$               | – 2CO, – HO $\ddot{A}t$ ,<br>– HNCO |



| <i>m/e</i> | rel. Int. **) | Ion                          | entspricht $M^+$ –                   |
|------------|---------------|------------------------------|--------------------------------------|
| 514        | 0             | $CpMn(CO)_2PPh[NHC(O)Y]_2^+$ |                                      |
| 471        | 0.5           | $CpMn(CO)_2PPhY[NHC(O)Y]^+$  | – HNCO                               |
| 458        | 9.0           | $CpMnPPh[NHC(O)Y]_2^+$       | – 2CO                                |
| 415        | 9.5           | $CpMnPPhY[NHC(O)Y]^+$        | – 2CO, – HNCO                        |
| 399        | 23.0          | $CpMn(CO)_2PPh(NCO)Y^+$      | – HNCO, – N $\ddot{A}t_2$            |
| 385        | 7.0           | $CpMnPPh(NCO)[NHC(O)Y]^+$    | – 2CO, – HN $\ddot{A}t_2$            |
| 368        | 11.0          | $CpMn(CO)_2PPh(NCO)_2^+$     | – 2HN $\ddot{A}t_2$                  |
| 356        | 0.6           | $CpMn(CO)_2PPhY^+$           | – 2HNCO, – N $\ddot{A}t_2$           |
| 342        | 8.0           | $CpMnPPh(NCO)Y^+$            | – 2CO, – HNCO,<br>– HN $\ddot{A}t_2$ |

\*1 X = OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; Y = N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.  
 \*\*1 Bezogen auf [PPhN $\ddot{A}t_2^+$ ] = 100.

Herrn Prof. Dr. Th. Kruck danken wir für sein stetes Interesse an dieser Arbeit und die großzügige Unterstützung mit Institutsmitteln.

## Experimenteller Teil

Sämtliche Versuche wurden unter gereinigtem Stickstoff ausgeführt; die verwendeten Lösungsmittel waren absolut und N<sub>2</sub>-gesättigt.

### 1. Dicarboxylcyclopentadienyl[dipseudohalogenphenylphosphin]mangan(I) (2–5)

1.0 g (2.85 mmol) **1** wird in 30 ml des in Tab. 7 angegebenen Lösungsmittels mit einem zweifachen Überschuß (11.2 mmol) an Pseudohalogenid bei der angegebenen Temp. gerührt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels werden die gebildeten Komplexe mit 100 ml Pentan in einer Soxhlet-Apparatur extrahiert. Die nach Umkristallisieren aus kaltem Pentan erhaltenen gelben Substanzen werden abfiltriert und i. Hochvak. getrocknet.

2. Dicarboxylcyclopentadienyl[bis(äthoxycarbonylamino)phenylphosphin]mangan(I) (**7**): 2.0 g (5.4 mmol) **3** in 60 ml Äthanol werden 2 h unter Erhitzen und unter Rückfluß gerührt. Nach Abziehen des überschüss. Lösungsmittels erhält man ein gelbes Öl, das in 50 ml Pentan aufgenommen wird. Beim Einengen fällt **7** kristallin an. Es wird aus Pentan umkristallisiert und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 1.5 g (60%).

Tab. 7. Reaktionsbedingungen zur Darstellung der Verbindungen 2–5

| Verb. | Lösungs-<br>mittel | Reakt.-<br>Zeit (h) | Temp.<br>[°C] | Agens                | Extr.-Temp.<br>[°C] | % Ausb. |
|-------|--------------------|---------------------|---------------|----------------------|---------------------|---------|
| 2     | CH <sub>3</sub> CN | 15                  | 95            | AgCN                 | 20                  | 60      |
| 3     | CH <sub>3</sub> CN | 10                  | 20            | AgNCO                | 20                  | 65      |
| 4     | THF                | 1                   | 20            | Hg(SCN) <sub>2</sub> | 20                  | 75      |
| 5     | THF                | 6                   | 20            | NaN <sub>3</sub>     | 0, Vak.             | —       |

3. *Dicarbonylcyclopentadienyl[bis(methoxycarbonylamino)phenylphosphin]mangan(I)* (6): 2.0 g (5.4 mmol) 3 in 60 ml Methanol werden 48 h bei 0°C gerührt. Nach Abziehen des überschüss. Lösungsmittels liefert Aufarbeitung wie unter 2. 1.6 g (70%) 6.

4. *Dicarbonylcyclopentadienyl[bis(3,3-diäthylureido)phenylphosphin]mangan(I)* (8): 2.0 g (5.4 mmol) 3 werden in ca. 60 ml Diäthylamin 1 h bei Raumtemp. gerührt. Nach dem Abziehen des überschüss. Lösungsmittels erhält man ein gelbes bis gelbbraunes Öl, das in 50 ml Pentan aufgenommen und vom verbleibenden, unlöslichen Rückstand dekantiert wird. Nach dem Einengen fällt 8 in gelben Kristallen an, die aus Pentan umkristallisiert und i. Hochvak. getrocknet werden. Ausb. 1.65 g (60%).

5. *Dicarbonylcyclopentadienyl(diisocyanatophenylphosphin)mangan(I)* (3) durch Umsetzung von 5 mit CO: Eine nach Vorschrift 1. dargestellte Pentanlösung von 5 (ca. 2.5 mmol) wird in einem Handautoklaven 18 h unter 40 at CO bei 60°C geschüttelt. Nach Überführen in ein Schlenk-Rohr wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Zur Entfernung des bei der Reaktion anfallenden CpMn(CO)<sub>3</sub> wird das Reaktionsgemisch 6 h im Sublimator bei 60°C i. Hochvak. gehalten. Nach Umfällen aus Pentan erhält man schließlich gelbe Kristalle von 3. Ausb. 30%, bez. auf eingesetztes 1.

Tab. 8. Analytische Daten und Schmelzpunkte der Verbindungen des Typs CpMn(CO)<sub>2</sub>PPhX<sub>2</sub> 2–10

| Verb. | Schmp.<br>[°C] | Summenformel  | Mol.-Masse *) | Analysen |      |       |       |
|-------|----------------|---|---------------|----------|------|-------|-------|
|       |                |   |               | C        | H    | N     | Mn    |
| 2     | 105            | MnC <sub>15</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P               | Ber. 336.2    | 53.60    | 2.68 | 8.33  | 16.37 |
|       |                |   | Gef. 336      | 54.50    | 3.25 | 7.75  | 15.59 |
| 3     | 63             | MnC <sub>15</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> P               | Ber. 368.2    | 48.95    | 2.72 | 7.62  | 14.95 |
|       |                |   | Gef. 368      | 49.20    | 3.25 | 7.90  | 14.80 |
| 4     | 92             | MnC <sub>15</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> PS <sub>2</sub> | Ber. 400.3    | 45.00    | 2.50 | 7.00  | 13.75 |
|       |                |   | Gef. 400      | 45.09    | 2.73 | 7.05  | 13.52 |
| 5     | Zers. 50       | MnC <sub>13</sub> H <sub>10</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub> P               | Ber. 368.1    |          |      |       |       |
| 6     | —              | MnC <sub>17</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> P               | Gef. 368      |          |      |       |       |
|       |                |   | Ber. 432.3    |          |      |       |       |
| 7     | 98             | MnC <sub>19</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> P               | Gef. 432      |          |      |       |       |
|       |                |   | Ber. 460.3    | 49.65    | 4.75 | 6.08  | 11.95 |
| 8     | 82             | MnC <sub>23</sub> H <sub>32</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> P               | Gef. 460      | 49.20    | 4.70 | 6.40  | 11.96 |
|       |                |   | Ber. 514.4    | 53.69    | 6.22 | 10.88 | 10.70 |
| 9     | 90             | MnC <sub>17</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub> P                              | Gef. —        | 53.60    | 6.50 | 9.60  | 10.96 |
|       |                |   | Ber. 374.3    |          |      |       | 14.71 |
| 10    | Zers. 130      | MnC <sub>31</sub> H <sub>25</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub>  | Gef. 374      |          |      |       | 14.65 |
|       |                |   | Ber. 602.5    | 61.65    | 4.14 | 9.32  | 9.12  |
|       |                |   | Gef. —        | 60.45    | 4.60 | 7.39  | 9.00  |

\*) Massenspektrometr. bestimmt.

6. [*Azidophenyl(triphenylphosphinimido)phosphin*]dicarbonylcyclopentadienylmangan(I) (10): Eine nach Vorschrift 1. dargestellte Pentanlösung von **5** (ca. 2.5 mmol) wird bei Raumtemp. 8 h mit 1.0 g  $\text{PPh}_3$  (3.8 mmol) gerührt. Anschließend wird vom ausgefallenen weißgelben Festkörper abfiltriert und dieser nach mehrmaligem Waschen mit warmem Pentan (zur Entfernung des überschüss.  $\text{PPh}_3$ ) i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 70%, bez. auf eingesetztes **1**.

7. Dicarbonylcyclopentadienyl(*diäthoxyphenylphosphin*)mangan(I) (**9**): 2.0 g (5.0 mmol) **4** in 50 ml Äthanol werden unter Rühren 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels erhält man ein gelbes Öl, das in Pentan aufgenommen und von Spuren brauner Zersetzungsprodukte dekantiert wird. Beim Einengen fällt die Substanz in gelben Kristallen an. Nach dem Filtrieren wird sie mehrere Stunden bei 70°C i. Hochvak. gehalten. Ausb. 1.3 g (70%).

[287/73]