

# Halbsandwich-Komplexe des Mangans mit dem Trifluormethylisocyanid-Liganden. Die relative $\pi$ -Akzeptorfähigkeit des Trifluormethylisocyanid-Liganden

Dieter Lentz\*, Jorg Kroll und Christa Langner

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Freie Universität Berlin, Fabeckstraße 34–36, D-1000 Berlin 33

Eingegangen am 22. September 1986

Die Synthese von Dicarboxyl( $\eta$ -pentamethylcyclopentadienyl)-(trifluormethylisocyanid)mangan (**4**) gelingt durch Umsetzung von  $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-C}_8\text{H}_{14})$  ( $\text{Cp}^* = (\text{CH}_3)_5\text{C}_5$ ) (**3**) mit Trifluormethylisocyanid (**1**).  $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{CNCH}_3)$  (**7**) wird aus  $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{THF})$  (**5**) und  $\text{CH}_3\text{NC}$  (**6**) erhalten.  $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{CS})$  (**9**) bildet sich aus **3** und  $\text{CS}_2$  (**8**) in Gegenwart von Triphenylphosphan.  $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CNCF}_3)_3$  (**10**) entsteht bei der Photolyse von  $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_3$  (**2**) mit überschüssigem **1**. Alle (Pentamethylcyclopentadienyl)(trifluormethylisocyanid)mangan-Komplexe zeigen niedrigliegende NC-Valenzschwingungen und hochliegende CO-Valenzschwingungen. Aus den Kraftkonstanten der CO-Valenzschwingung läßt sich die relative  $\pi$ -Akzeptorstärke des Trifluormethylisocyanid-Liganden abschätzen, die sogar die des Thiocarbonylliganden übertrifft.

Untersuchungen an den Verbindungen  $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{CNCF}_3)$  und  $(\text{CO})_5\text{W}(\text{CNCF}_3)$  haben gezeigt, daß der Trifluormethylisocyanid-Ligand ein starker  $\pi$ -Akzeptorligand ist<sup>1–3</sup>. Seit her wurde eine Reihe von Trifluormethylisocyanid-Komplexen synthetisiert, wie z.B.  $\text{Ni}(\text{CNCF}_3)_4$ <sup>4</sup>,  $\text{Fe}_3(\mu\text{-CNCF}_3)(\text{CO})_{11}$ <sup>5</sup>,  $[\text{MoCp}^*(\text{CO})_2(\mu\text{-CNCF}_3)]_2$ <sup>6</sup>, die diesen Eindruck bestätigen, aber auch die hohe Tendenz des Liganden verdeutlichen, die Brückenposition einzunehmen. In  $\text{Cp}^*\text{Co}(\text{CNCF}_3)_2$ <sup>7</sup> findet man auf Grund der hohen Elektronendichte am Metall sehr niedrigliegende NC-Valenzschwingungen.

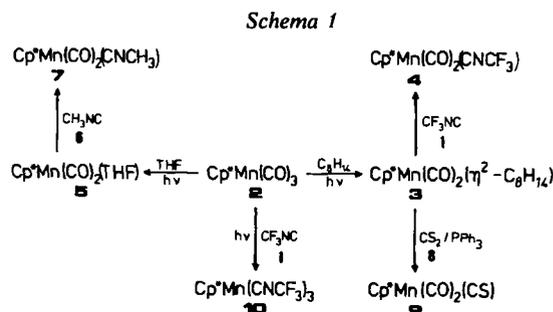
Herberhold et al. haben gezeigt<sup>8</sup>, daß sich das  $\text{Cp}^*\text{-Mn}(\text{CO})_2$ -L-System gut zur Abschätzung der relativen  $\pi$ -Akzeptorfähigkeit des Liganden L benutzen läßt, da sich die Kraftkonstante der CO-Valenzschwingung auf einfache Weise nach der Methode von Cotton und Kraihanzel berechnen läßt<sup>9</sup>. Die Kraftkonstante der CO-Valenzschwingung kann als Maß für die Elektronendichte in den antibindenden  $\pi^*$ -Orbitalen des Carbonylliganden verwendet werden. Eine niedrige Valenzkraftkonstante  $k(\text{CO})$  bedeutet hohe Elektronendichte und damit geringe  $\pi$ -Akzeptorfähigkeit des Coliganden L; eine hohe Valenzkraftkonstante  $k(\text{CO})$  bedeutet niedrige Elektronendichte in den  $\pi^*$ -Orbitalen des Carbonylliganden und somit eine hohe  $\pi$ -Akzeptorfähigkeit des Coliganden L.

Wir haben uns daher mit den (Pentamethylcyclopentadienyl)(trifluormethylisocyanid)mangan-Komplexen näher

**Half-Sandwich Complexes of Manganese with the Trifluoromethyl Isocyanide Ligand. The Relative  $\pi$ -Acceptor Ability of the Trifluoromethyl Isocyanide Ligand**

Dicarboxyl( $\eta$ -pentamethylcyclopentadienyl)(trifluoromethyl isocyanide)manganese (**4**) has been synthesized by reaction of  $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-C}_8\text{H}_{14})$  ( $\text{Cp}^* = (\text{CH}_3)_5\text{C}_5$ ) (**3**) with trifluoromethyl isocyanide (**1**).  $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{CNCH}_3)$  (**7**) has been obtained from  $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{THF})$  (**5**) and  $\text{CH}_3\text{NC}$  (**6**).  $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{CS})$  (**9**) is formed in the reaction of **3** with  $\text{CS}_2$  (**8**) in the presence of triphenylphosphane. Photolysis of  $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_3$  (**2**) in the presence of excess **1** yields  $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CNCF}_3)_3$  (**10**) as the final product. All these (pentamethylcyclopentadienyl)(trifluoromethyl isocyanide)manganese complexes exhibit infrared absorption bands at low wave-numbers for the NC vibrations and at high wave-numbers for the CO vibrations. The force constant of the CO vibration indicates that the trifluoromethyl isocyanide ligand is an extremely strong  $\pi$ -accepting ligand which exceeds even the thiocarbonyl ligand in its  $\pi$ -accepting ability.

beschäftigt. Dicarboxyl(pentamethylcyclopentadienyl)(trifluormethylisocyanid)mangan (**4**) erhält man durch Verdrängung des Olefinliganden in  $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-cis-C}_8\text{H}_{14})$  (**3**) durch Trifluormethylisocyanid (**1**) (Schema 1). **3** entsteht wie der analoge Cyclopentadienylkomplex  $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-cis-C}_8\text{H}_{14})$ <sup>10</sup> durch Bestrahlung von  $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_3$  (**2**) in Gegenwart von *cis*-Cycloocten. Photolyse von **2** in Gegenwart eines Überschusses an **1** führt unter Austausch aller Carbonylliganden durch den Trifluormethylisocyanid-Liganden zu  $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CNCF}_3)_3$  (**10**). Die Darstellung der zu Vergleichszwecken synthetisierten Verbindungen  $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{CNCH}_3)$  (**7**) und  $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{CS})$  (**9**) ist ebenfalls in Schema 1 aufgenommen. **7** erhält man durch Reaktion von  $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{THF})$  (**5**) mit Methylisocyanid (**6**). Der Thiocarbonylkomplex **9** wird wie  $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{CS})$ <sup>11</sup> aus  $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-cis-C}_8\text{H}_{14})$  (**3**) und  $\text{CS}_2$  (**8**) in Gegenwart



von Triphenylphosphan erhalten. Die spektroskopischen Daten der Verbindungen sind in Tab. 1 zusammengefaßt und mit denen von  $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_3$  (**2**) verglichen.

Betrachtet man die schwingungsspektroskopischen Daten des Trifluormethylisocyanid-Komplexes **10** (Tab. 1), so stellt man fest, daß die  $\text{N}=\text{C}$ -Valenzschwingungen bei sehr niedrigen Wellenzahlen beobachtet werden.  $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{CNCF}_3)$  (**4**) besitzt drei Banden (2007 s, 1945 vs, 1810  $\text{cm}^{-1}$ ) im Bereich der  $\text{CO}/\text{CN}$ -Valenzschwingungen. Der Vergleich mit dem IR-Spektrum von **10** legt es nahe, die Bande bei 1810  $\text{cm}^{-1}$  der  $\text{NC}$ -Valenzschwingung zuzuordnen, zumal derartig niederfrequente  $\text{CO}$ -Valenzschwingungen für terminale Carbonylliganden nur bei extrem elektronenreichem Zentralatom, wie z.B.  $\text{Fe}(\text{CO})_4^{2-}$  (1786  $\text{cm}^{-1}$ ), beobachtet werden<sup>12</sup>. Im Methylisocyanid-Komplex **7** liegt die  $\text{NC}$ -Valenzschwingung mit 2105  $\text{cm}^{-1}$  bei wesentlich höheren Wellenzahlen, und die  $\text{CO}$ -Valenzschwingungen sind zu niedrigen Wellenzahlen verschoben. Im Vergleich hierzu beobachtet man die  $\text{NC}$ -Valenzschwingungen in  $\text{CpMn}(\text{CNC}_6\text{H}_5)_3$ <sup>13</sup> bei 2070 und 1955  $\text{cm}^{-1}$ .

Berechnet man die  $\text{CO}$ -Valenzkraftkonstante der Verbindungen **2**, **3**, **4**, **7** und **9** nach der Methode von Cotton und Kraihanzel<sup>9</sup> (ohne Berücksichtigung der Kopplung der  $\text{CO}$ -Valenzschwingung mit der  $\text{NC}$ -Valenzschwingung), so läßt sich hieraus das relative  $\pi$ -Akzeptorverhalten der Liganden  $\text{CO}$ ,  $\text{CS}$ ,  $\text{CNCF}_3$  und  $\text{CNCH}_3$  abschätzen. Der Trifluormethylisocyanid-Komplex **4** weist die größte  $\text{CO}$ -Valenzkraftkonstante  $k(\text{CO})$  auf (Tab. 1). Sie ist sogar größer als im Thiocarbonylkomplex **9**. Der Trifluormethylisocyanid-Ligand ist demzufolge ein wesentlich besserer  $\pi$ -Akzeptorligand als der Carbonylligand und übertrifft selbst den Thiocarbonylliganden in seiner  $\pi$ -Akzeptorfähigkeit. Methylisocyanid hingegen ist, wie die niedrige  $\text{CO}$ -Valenzkraftkonstante von **7** zeigt, ein schwacher  $\pi$ -Akzeptorligand.

Betrachtet man die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der Verbindungen, so findet man beim Übergang vom Methylisocyanid-Komplex

**7** zum Trifluormethylisocyanid-Komplex **4** bzw. Thiocarbonylkomplex **9** eine Hochfeldverschiebung der Resonanzen der Carbonylkohlenstoffatome. Die Resonanz der Kohlenstoffatome des Cyclopentadienylrings wird hierbei nach tiefem Feld verschoben. Dies wird besonders in **10** deutlich, das neben dem Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden nur Trifluormethylisocyanid-Liganden enthält.

Die Resonanz des Thiocarbonylkohlenstoffatoms von **9** wird, wie erwartet, bei sehr tiefem Feld beobachtet. Die Resonanzen der Isocyanidkohlenstoffatome der Trifluormethylisocyanid-Liganden von **4** und **10** sind sehr stark zu tiefem Feld verschoben und befinden sich in einem Bereich der ansonsten für überbrückende Isocyanidliganden als typisch betrachtet wurde<sup>14</sup>. Der Methylisocyanid-Komplex **7** hingegen zeigt die Resonanz des Isocyanidkohlenstoffatoms im üblichen Bereich<sup>15</sup>.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

$^1\text{H}$ -,  $^{19}\text{F}$ -,  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren: FX 90 Q der Fa. Jeol. — IR-Spektren: Perkin-Elmer 983. — Massenspektren: Varian MAT 711. — Zur Handhabung gasförmiger und leichtflüchtiger Verbindungen wurde eine herkömmliche Glasvakuumapparatur benutzt. — Photolysereaktionen: Philips-Hochdruck-Quecksilber-Dampflampe HPK 125, Duran-Glas-Photoreaktor (250 ml) mit Tauchlampe.

Trifluormethylisocyanid<sup>16</sup> (**1**) und Tricarbonyl( $\eta$ -pentamethylcyclopentadienyl)mangan<sup>17</sup> (**2**) wurden nach Literaturvorschriften dargestellt. Die Berechnung der  $\text{CO}$ -Valenzkraftkonstanten erfolgte nach Cotton und Kraihanzel<sup>9</sup> ohne Berücksichtigung von Kopplungen der  $\text{CO}$ -Valenzschwingungen mit der  $\text{NC}$ -Valenzschwingung.

Dicarbonyl( $\eta^2$ -cis-cycloocten)( $\eta$ -pentamethylcyclopentadienyl)mangan (**3**): 2.7 g (10 mmol) Tricarbonyl( $\eta$ -pentamethylcyclopentadienyl)mangan (**2**) und 3.3 g (30 mmol) cis-Cycloocten werden in 250 ml absol. mit Argon gesättigtem *n*-Hexan bis zum Verschwin-

Tab. 1. Spektroskopische Daten von  $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{CNCF}_3)$  (**4**),  $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{CNCH}_3)$  (**7**),  $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{CS})$  (**9**) und  $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CNCF}_3)_3$  (**10**) im Vergleich mit  $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_3$  (**2**)

	$\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_3$ <b>2</b>	$\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{CNCF}_3)$ <b>4</b>	$\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{CNCH}_3)$ <b>7</b>	$\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{CS})$ <b>9</b>	$\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CNCF}_3)_3$ <b>10</b>
IR ( <i>n</i> -Pentan)					
(CO) [ $\text{cm}^{-1}$ ]	2010 s 1918 vs	2007 s 1945 vs 1810 s	1940 vs 1893 vs 2105 s	1996 vs 1945 vs	
(NC) [ $\text{cm}^{-1}$ ]					1948 m 1823 vs
(CS) [ $\text{cm}^{-1}$ ]				1260	
$k(\text{CO})$ [ $N \cdot \text{cm}^{-1}$ ]	15.45	15.77	14.83	15.68	
$^1\text{H}$ -NMR [ppm]	1.85	1.87	2.17 ( $\text{Cp}^*$ ) 3.7 ( $\text{CNCH}_3$ )	1.80	2.18
$^{19}\text{F}$ -NMR [ppm]		-46.5			-47.4
$^{13}\text{C}$ -NMR					
$\delta(\text{CH}_3)$ [ppm]	10.2	10.0	10.4	10.0	9.9
$^1J_{\text{CH}}$ [Hz]		128	128	128	128
$\delta(\text{C}_5)$ [ppm]	95.4	98.1	93.6	97.7	101.6
$\delta(\text{CF}_3)$ [ppm]		116.1			115.5
$^1J_{\text{CF}}$ [Hz]		257.6			259
$\delta(\text{CO})$ [ppm]	226.8	225.7	231.5	225.6	
$\delta(\text{NC})$ [ppm]		257.5	182.2		251.6
$\delta(\text{CH}_3\text{NC})$ [ppm]			12.2		
$\delta(\text{CS})$ [ppm]				340.9	

den der Carbonylbanden von **2** in einem Photoreaktor bestrahlt (ca. 10 h). Nach Filtration wird das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand i. Vak. sublimiert (100°C/10<sup>-2</sup> mbar) oder aus Pentan umkristallisiert. Ausb. 3.0 g (84%). Gelbe Kristalle, Zers. > 130°C. — IR (*n*-Pentan): 1951 cm<sup>-1</sup> (ss), 1892 (ss) (CO). — <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS int.): δ = 9.4 (CH<sub>3</sub>), 26.6, 30.6, 33.0 (CH<sub>2</sub>), 63.6 (CH), 93.6 (C<sub>3</sub>), 236.0 (CO). — MS (80 eV): *m/z* (%) = 356 (4, M<sup>+</sup>), 325 (36), 311 (9), 300 (3), 286 (2), 274 (2), 246 (3), 213 (40), 204 (2), 190 (100), und weitere kleinere Fragment-Ionen; Hochoflösung des Moleküliions, C<sub>20</sub>H<sub>29</sub>MnO<sub>2</sub>: Ber. 356.155, gef. 356.155.

C<sub>20</sub>H<sub>29</sub>MnO<sub>2</sub> (355.9) Ber. C 67.43 H 8.15  
Gef. C 67.46 H 8.04

*Dicarbonyl(η-pentamethylcyclopentadienyl)(trifluormethylisocyanid)mangan (4)*: In einem 100-ml-Zweihalskolben mit Magnetrührstab und Hahn werden 1.07 g (3.0 mmol) **3** vorgelegt. Hierzu werden an einer Glasvakuuapparatur 50 ml *n*-Pentan und 0.67 g (7.0 mmol) Trifluormethylisocyanid (**1**) kondensiert. Die Reaktionsmischung wird 16 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. wird an Kieselgel (l = 60 cm, Ø = 3 cm, Kieselgel Woelm 63–200 µm, Petrolether (40–60°C)) chromatographiert. Die erste gelbe Fraktion wird i. Vak. eingengt und der Rückstand i. Vak. sublimiert (60°C/10<sup>-2</sup> mbar). Ausb. 0.52 g (51%). Gelbe, luftstabile Kristalle, Schmp. 57–58°C. — IR (*n*-Pentan): 2007 cm<sup>-1</sup> ss (CO), 1945 ss (CO), 1810 s (CN). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS int.): δ = 1.87 (s; Cp\*). — <sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, CFCl<sub>3</sub> ext.): δ = -46.5 (s; CF<sub>3</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS int.): δ = 10.0 [q; CH<sub>3</sub>, <sup>1</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C) = 128 Hz], 98.1 (s; C<sub>5</sub>), 116.1 [q; CF<sub>3</sub>, <sup>1</sup>J(<sup>19</sup>F-<sup>13</sup>C) = 257.6 Hz], 225.7 (s; CO), 257.5 (s; NC). — MS (80 eV): *m/z* (%) = 341 (39, M<sup>+</sup>), 327 [4, C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>Mn(CO)<sub>2</sub>CNCF<sub>3</sub><sup>+</sup>], 285 (72, Cp\*MnCNCF<sub>3</sub><sup>+</sup>), 271 (8, C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>MnCNCF<sub>3</sub><sup>+</sup>), 190 (100, Cp\*Mn<sup>+</sup>), 176 (14, C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>Mn<sup>+</sup>), 135 (69, Cp\*<sup>+</sup>), 55 (11, Mn<sup>+</sup>); Hochoflösung des Moleküliions, C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>F<sub>3</sub>MnNO<sub>2</sub>: Ber. 341.044, gef. 341.043.

C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>F<sub>3</sub>MnNO<sub>2</sub> (341.0) Ber. C 49.31 H 4.43 N 4.11  
Gef. C 49.10 H 4.73 N 4.30

*Dicarbonyl(methylisocyanid)(η-pentamethylcyclopentadienyl)mangan (7)*: 0.6 g (2.0 mmol) **2** werden in 250 ml absol. mit Argon gesättigtem Tetrahydrofuran 3 h photolytisiert. Zu der roten Lösung gibt man 0.33 g (8.0 mmol) Methylisocyanid (**6**) und rührt bei Raumtemp., bis sich die Lösung gelb gefärbt hat. Das Lösungsmittel wird i. Ölpumpenvak. (10<sup>-2</sup> mbar) abgepumpt und das gelbe Rohprodukt über Kieselgel (l = 60 cm, Ø = 3 cm, Kieselgel Woelm 63–200 µm) chromatographiert. Das im Überschuß eingesetzte Methylisocyanid wird mit Petrolether (40–60°C) eluiert. Elution mit Petrolether (40–60°C)/Dichlormethan ergibt die gelbe Produktfraktion. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird i. Vak. sublimiert (45°C/10<sup>-2</sup> mbar). Ausb. 0.2 g (38%). Gelbe schwach luftempfindliche Kristalle, Schmp. 111–112°C. — IR (*n*-Pentan): 2105 cm<sup>-1</sup> m (CN), 1940 ss (CO), 1893 ss (CO). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS int.): δ = 2.17 (s; Cp\*), 3.7 (s; CH<sub>3</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS int.): δ = 10.4 [q; CH<sub>3</sub>, <sup>1</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C) = 128 Hz], 12.2 [q; CH<sub>3</sub>, <sup>1</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C) = 128 Hz], 93.6 (s; C<sub>5</sub>), 182.2 (s; NC), 231.5 (s; CO). — MS (80 eV): *m/z* (%) = 287 (26, M<sup>+</sup>), 231 (100, Cp\*MnCNCH<sub>3</sub><sup>+</sup>), 190 (36, Cp\*Mn<sup>+</sup>), 135 (52, Cp\*<sup>+</sup>), 55 (10, Mn<sup>+</sup>); Hochoflösung des Moleküliions, C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>NMnO<sub>2</sub>: Ber. 287.072, gef. 287.072.

C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>NMnO<sub>2</sub> (287.1) Ber. C 58.54 H 6.31 N 4.88  
Gef. C 58.66 H 6.42 N 4.93

*Dicarbonyl(η-pentamethylcyclopentadienyl)(thiocarbonyl)mangan (9)*: In einem 100-ml-Zweihalskolben mit Rückflußkühler und Hahn werden unter Argon 210 mg (0.6 mmol) **3** und 200 mg (0.75 mmol) Triphenylphosphan in 25 ml CS<sub>2</sub> gelöst und 44 h unter Rückfluß erhitzt. Danach wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und der Rückstand über eine Säule (l = 60 cm, Ø = 3 cm, Kie-

selgel Woelm 63–200 µm, Petrolether (40–60°C)) chromatographiert. Das gelbe Eluat wird i. Vak. eingengt und der Rückstand i. Vak. (45°C/10<sup>-2</sup> mbar) sublimiert. Ausb. 0.08 g (46%). Gelbe, schwach luft- und lichtempfindliche Kristalle, Schmp. 79–80°C. — IR (*n*-Pentan): 1996 cm<sup>-1</sup> ss (CO), 1945 ss (CO), 1260 ss (CS). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS int.): δ = 1.80 (s; CH<sub>3</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS int.): δ = 10.0 [q; CH<sub>3</sub>, <sup>1</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C) = 128 Hz], 97.7 (s; C<sub>5</sub>), 225.6 (s; CO), 340.9 (s; CS). — MS (80 eV): *m/z* (%) = 290 (44, M<sup>+</sup>), 262 [6, Cp\*Mn(CO)(CS)<sup>+</sup>], 234 (100, Cp\*MnCS<sup>+</sup>), 190 (11, Cp\*Mn<sup>+</sup>), 135 (31, Cp\*<sup>+</sup>), 55 (6, Mn<sup>+</sup>); Hochoflösung des Moleküliions, C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>MnO<sub>2</sub>S: Ber. 290.017, gef. 290.017.

C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>MnO<sub>2</sub>S (290.0) Ber. C 53.84 H 5.21  
Gef. C 53.02 H 5.23

*(η-Pentamethylcyclopentadienyl)tris(trifluormethylisocyanid)mangan (10)*: Zu 600 mg (2.2 mmol) **2** werden 250 ml Diethylether und 14 mmol Trifluormethylisocyanid (**1**) kondensiert. Die Reaktionsmischung wird 3 h bei -40°C bestrahlt. Nach Filtration wird die Lösung mit 5 g Kieselgel versetzt und im Rotationsverdampfer zur Trockene eingengt. Säulenchromatographie (l = 30 cm, Ø = 2.5 cm, Kieselgel Woelm 63–200 µm, Petrolether (40–60°C)) ergibt **10** in der gelben Fraktion. Die Lösung wird i. Vak. eingengt und der Rückstand i. Vak. (ca. 50°C/10<sup>-2</sup> mbar) in einer Mikrodestillationsapparatur destilliert. Ausb. 500 mg (47%). Gelbes Öl. Schmp. -3 bis -2°C. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS int.): δ = 2.18 (s; CH<sub>3</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR (TMS ext.): δ = 9.9 [q; CH<sub>3</sub>, <sup>1</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C) = 128 Hz], 101.6 (s; C<sub>5</sub>), 115.5 [q; CF<sub>3</sub>, <sup>1</sup>J(<sup>19</sup>F-<sup>13</sup>C) = 259 Hz], 251.6 (s; NC). — <sup>19</sup>F-NMR (CFCl<sub>3</sub> ext.): δ = -47.4 (s; CF<sub>3</sub>). — MS (80 eV): *m/z* (%) = 475 (33, M<sup>+</sup>), 461 (4, M - CH<sub>3</sub><sup>+</sup>), 456 (4, M - F<sup>+</sup>), 285 (100, Cp\*MnCNCF<sub>3</sub><sup>+</sup>), 271 (17, C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>F<sub>3</sub>MnN<sup>+</sup>), 190 (95, Cp\*Mn<sup>+</sup>), 135 (64, Cp\*<sup>+</sup>). Hochoflösung des Moleküliions, C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>F<sub>9</sub>MnN<sub>3</sub>: Ber. 475.050, gef. 475.049.

C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>F<sub>9</sub>MnN<sub>3</sub> (474.9)  
Ber. C 40.44 H 3.18 F 36.98 N 8.84 Mn 11.56  
Gef. C 41.78 H 3.39 F 35.6 N 8.96 Mn 9.36

#### CAS-Registry-Nummern

1: 19480-01-4 / 2: 34807-89-1 / 3: 105693-57-0 / 4: 105693-58-1 / 5: 593-75-9 / 7: 105693-59-2 / 9: 105693-60-5 / 10: 105693-61-6 / cis-Cycloocten: 931-87-3

- D. Lentz, *Chem. Ber.* **117** (1984) 415.
- H. Oberhammer, D. Lentz, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 1271.
- D. Beach, W. Jolly, D. Lentz, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 1892.
- D. Lentz, *Chem. Ber.* **118** (1985) 560.
- I. Brüdgam, H. Hartl, D. Lentz, *Z. Naturforsch., Teil B*, **39** (1984) 721.
- D. Lentz, I. Brüdgam, H. Hartl, *J. Organomet. Chem.* **299** (1986) C38.
- D. Lentz, unveröffentlicht.
- M. Herberhold, B. Schmidkonz, M. L. Ziegler, T. Zahn, *Angew. Chem.* **97** (1985) 517; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 515.
- F. A. Cotton, C. S. Kraihanzel, *J. Am. Chem. Soc.* **84** (1962) 4432.
- Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, G. Brauer (Hrsg.), 3. Aufl., S. 1887, Enke Verlag, Stuttgart 1981.
- Siehe Lit.<sup>10</sup>, S. 1991; A. E. Fenster, I. S. Butler, *Inorg. Chem.* **13** (1974) 915; I. S. Butler, N. J. Coville, D. Cozak, *J. Organomet. Chem.* **133** (1977) 59.
- Metal Carbonyl Spectra*, P. S. Braterman, Academic Press, London, New York, San Francisco 1975.
- P. M. Treichel, H. J. Much, *Inorg. Chim. Acta* **22** (1977) 265.
- J. A. S. Howell, A. J. Rowan, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 503.
- M. Höfler, H. Löwenich, *J. Organomet. Chem.* **226** (1982) 229; P. M. Treichel, D. B. Shaw, *J. Organomet. Chem.* **139** (1977) 21.
- D. Lentz, *J. Fluorine Chem.* **24** (1984) 523.
- I. Bernal, J. D. Korp, W. A. Herrmann, R. Serrano, *Chem. Ber.* **117** (1984) 434.

[227/86]