

Synthese von Pentafluorphenylisocyanid und dessen Stabilisierung am Komplex, $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{CN}-\text{C}_6\text{F}_5)$

Dieter Lentz*, Klaus Graska und Dagmar Preugschat

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin,
Fabeckstr. 34–36, D-1000 Berlin 33

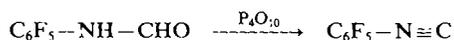
Eingegangen am 9. März 1988

Pentafluorphenylisocyanid, $\text{C}_6\text{F}_5-\text{NC}$, läßt sich durch Dehalogenierung von Dibrom-*N*-(pentafluorphenyl)methanimin, $\text{C}_6\text{F}_5-\text{N}=\text{CBr}_2$, mit Magnesium in THF erstmalig in reiner Form darstellen. $\text{C}_6\text{F}_5-\text{NC}$ ist bei -30°C ein farbloser kristalliner Feststoff, der sich oberhalb seines Schmelzpunkts von 13°C rasch zersetzt. Durch Umsetzung von $\text{C}_6\text{F}_5-\text{NC}$ mit $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{THF})$ kann $\text{C}_6\text{F}_5-\text{NC}$ am Komplex unter Bildung von $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{CN}-\text{C}_6\text{F}_5)$ stabilisiert werden, dessen Struktur durch eine Kristallstrukturanalyse aufgeklärt wird.

Synthesis of Pentafluorophenyl Isocyanide and Its Stabilization as a Ligand in $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{CN}-\text{C}_6\text{F}_5)$

Pentafluorophenyl isocyanide, $\text{C}_6\text{F}_5-\text{NC}$, has been obtained for the first time in analytical pure form by dehalogenation of dibromo-*N*-(pentafluorophenyl)methanimine, $\text{C}_6\text{F}_5-\text{N}=\text{CBr}_2$, with magnesium in THF. At -30°C , $\text{C}_6\text{F}_5-\text{NC}$ is a crystalline, colourless solid, which readily decomposes on heating to its melting point of 13°C . On reaction with $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{THF})$, $\text{C}_6\text{F}_5-\text{NC}$ can be stabilized by complexation to form $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{CN}-\text{C}_6\text{F}_5)$, the structure of which is elucidated by a crystal structure analysis.

Isocyanide mit stark elektronenziehenden Substituenten fanden in den letzten Jahren unser Interesse^{1–7}. Während Trifluormethylisocyanid¹⁾ in Substanz isoliert und untersucht wurde^{2,3)}, konnten andere Isocyanide mit $-I$ -Substituenten, wie z. B. α -Halogenisocyanide, nur am Komplex stabilisiert dargestellt werden⁴⁾. Trifluormethylisocyanid hat sich als sehr starker π -Akzeptorligand erwiesen⁵⁾, der eine sehr große Tendenz besitzt als Brückenligand aufzutreten⁶⁾. Zudem ist Trifluormethylisocyanid ein wertvoller Synthesebaustein zur Darstellung fluororganischer Verbindungen⁷⁾. Wir interessierten uns daher für Pentafluorphenylisocyanid, das in der Literatur nur einmal erwähnt ist⁸⁾. Die Reindarstellung der aus Pentafluorformanilid unter drastischen Bedingungen synthetisierten Verbindung gelang damals jedoch nicht⁸⁾.

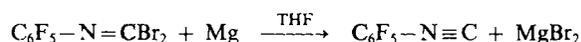


Schon vor einigen Jahren erhielten wir spurenweise Pentafluorphenylisocyanid durch Dehalogenierung von $\text{C}_6\text{F}_5-\text{N}=\text{CCl}_2$ mit Magnesium in THF⁹⁾. Die erforderlichen Reaktionstemperaturen und der unvollständige Umsatz verhinderten jedoch dessen Reindarstellung. Auch Versuche, Pentafluorphenylisocyanid-Komplexe durch Umsetzung von $\text{C}_6\text{F}_5-\text{N}=\text{CCl}_2$ mit $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5)]$ zu erhalten, ergaben nur in Spuren den gewünschten Pentafluorphenylisocyanid-Komplex. Das sehr stark nucleophile $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5)^-$ -Ion griff den fluorierten Aromaten nucleophil an, wodurch $\text{Fe}_2(\text{CO})_3(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\mu-\text{CN}-\text{C}_6\text{F}_4-\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5))$ als Hauptprodukt entstand⁹⁾.

Ergebnisse und Diskussion

Durch Einsatz des reaktiveren $\text{C}_6\text{F}_5-\text{N}=\text{CBr}_2$, das bereits bei -30°C durch Magnesium in THF dehalogeniert

wird, gelang uns nun die Isolierung von analysenreinem Pentafluorphenylisocyanid.



Pentafluorphenylisocyanid ist bei -30°C ein kristalliner, farbloser Feststoff, der sich oberhalb seines Schmelzpunktes (13°C) rasch zersetzt. Dennoch kann es durch Vakuumdestillation (10^{-2} mbar) in eine auf -30°C gekühlte Falle vom Lösungsmittel THF gereinigt werden. Verdünnte Lösungen sind selbst bei Raumtemperatur einige Zeit stabil. Die Charakterisierung von Pentafluorphenylisocyanid erfolgte mit spektroskopischen Methoden. Das Massenspektrum zeigt den Molekülpeak, dessen berechnete Masse sehr gut mit der durch Hochauflösung des Molekülpeaks ermittelten Masse übereinstimmt. Im Tieftemperatur-¹⁹F-NMR-Spektrum findet man das erwartete AA'BB'C-Spektrum. Das ¹³C-NMR-Spektrum zeigt die Resonanz des Isocyanidkohlenstoffatoms bei 177.8 ppm. Die Resonanzen der Aromaten-Kohlenstoffatome erscheinen als intensitätsschwache Multiplets zwischen 132 und 149 ppm. Das IR-Spektrum einer THF-Lösung weist bei 2131 cm^{-1} eine starke Bande für die NC-Valenzschwingung auf.

Durch Umsetzung einer THF-Lösung von Pentafluorphenylisocyanid mit $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{THF})$ gelingt es, den stabilen Pentafluorphenylisocyanid-Komplex $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{CN}-\text{C}_6\text{F}_5)$ darzustellen. Dies erlaubt nicht nur dessen Stabilisierung am Komplex, sondern auch, durch Vergleich der schwingungsspektroskopischen Daten mit denen von $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_3$, $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{CS})$, $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{CNCF}_3)$ und $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{CNCH}_3)$ ⁹⁾, eine Abschätzung der π -Akzeptorfähigkeit des Pentafluorphenylisocyanid-Liganden. Die CO-Valenzkraftkonstante von $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{CN}-$

C_6F_5), aus der sich die relative π -Akzeptorfähigkeit des Pentafluorphenylisocyanid-Liganden abschätzen läßt, liegt mit 15.61 Ncm^{-1} (Tab. 1) zwischen der von $Cp^*Mn(CO)_3$ und $Cp^*Mn(CO)_2(CS)$. Pentafluorphenylisocyanid ist danach zwar noch ein stärkerer π -Akzeptorligand als CO, erreicht aber nicht die sehr starken π -Akzeptorliganden CS und $CNCF_3$.



Tab. 1. Schwingungsspektroskopische Daten von $Cp^*Mn(CO)_2(CN-C_6F_5)$, $Cp^*Mn(CO)_3$, $Cp^*Mn(CO)_2(CS)$, $Cp^*Mn(CO)_2(CNCF_3)$ und $Cp^*Mn(CO)_2(CNCH_3)$

IR (n-Pentan)	(CO) [cm^{-1}]	(NC) [cm^{-1}]	k(CO) [$\text{N}\cdot\text{cm}^{-1}$]
$Cp^*Mn(CO)_2(CN-C_6F_5)$	2004, 1927	1875	15.61
$Cp^*Mn(CO)_2(CNCF_3)$	2007, 1945	1810	15.77
$Cp^*Mn(CO)_2(CNCH_3)$	1940, 1893	2105	14.83
$Cp^*Mn(CO)_3$	2010, 1918		15.45
$Cp^*Mn(CO)_2(CS)$	1996, 1945	1260 (CS)	15.68

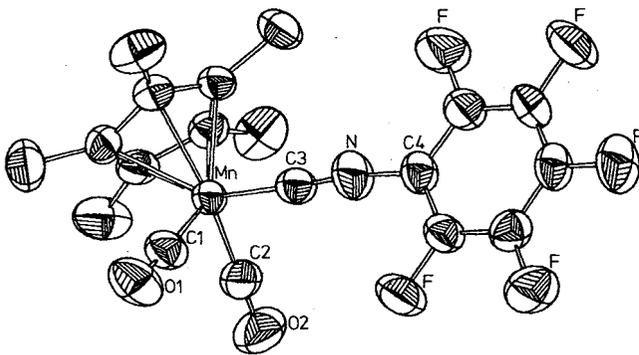


Abb. 1. Struktur von $Cp^*Mn(CO)_2(CN-C_6F_5)$ im Kristall

Tab. 2. Atomparameter von $Cp^*Mn(CO)_2(CN-C_6F_5)$; (U_{EQ} und U in $\text{\AA}^2 \cdot 100$)

ATOM	X	Y	Z	U_{EQ} U
Mn	.14213(4)	.27903(3)	.14893(3)	4.62(1)
C11	.4204(3)	.2627(2)	.1586(2)	5.23(8)
C12	.3457(3)	.2559(2)	.0437(2)	5.42(8)
C13	.2920(3)	.3780(3)	.0351(2)	5.93(9)
C14	.3318(3)	.4584(2)	.1444(2)	5.98(9)
C15	.4091(3)	.3865(2)	.2224(2)	5.34(8)
C111	.5074(5)	.1606(4)	.2050(4)	7.8(1)
C121	.3388(6)	.1452(4)	-.0527(3)	8.8(1)
C131	.2192(5)	.4190(5)	-.0726(4)	9.6(2)
C141	.3118(6)	.5996(3)	.1749(5)	10.2(2)
C151	.4824(5)	.4369(4)	.3460(3)	8.2(1)
C1	.0114(3)	.3727(3)	.2287(2)	6.24(9)
C2	-.0410(3)	.2050(3)	.0381(2)	6.43(9)
C3	.0995(3)	.1444(2)	.2272(2)	5.52(8)
N1	.0798(3)	.0573(2)	.2796(2)	7.84(9)
C4	.0338(3)	-.0461(2)	.3346(2)	5.60(8)
C5	.1566(3)	-.1199(3)	.3680(2)	6.50(9)
C6	.1106(4)	-.2219(3)	.4261(2)	6.7(1)
C7	-.0607(4)	-.2538(3)	.4510(2)	6.35(9)
C8	-.1845(3)	-.1828(3)	.4190(2)	6.11(9)
C9	-.1374(3)	-.0799(2)	.3620(2)	5.70(8)
F5	.3239(2)	-.0899(2)	.3440(2)	10.91(9)
F6	.2327(3)	-.2892(2)	.4593(2)	10.76(8)
F7	-.1058(3)	-.3533(2)	.5072(1)	9.65(7)
F8	-.3504(2)	-.2112(2)	.4464(2)	9.97(8)
F9	-.2593(2)	-.0095(2)	.3341(1)	8.54(7)
O1	.0684(3)	.5624(2)	.7196(2)	9.22(9)
O2	.1543(3)	.8416(2)	.0381(2)	9.49(9)

Um weitere Einzelheiten über die Bindungsverhältnisse zum Pentafluorphenylisocyanid-Liganden zu gewinnen, wurde von $Cp^*Mn(CO)_2(CN-C_6F_5)$ eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt.

Tab. 3. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [Grad] von $Cp^*Mn(CO)_2(CN-C_6F_5)$

Mn-C1	178.7(3)	C-C(Ph)	136.7(5)-138.7(5)
Mn-C2	177.8(3)	C-F	133.3(4)-133.9(4)
Mn-C3	180.7(3)	C1-Mn-C2	93.6(2)
C1-O1	115.7(4)	C1-Mn-C3	92.6(2)
C2-O2	115.8(4)	C2-Mn-C3	93.6(2)
C3-N1	117.8(4)	Mn-C1-O1	177.4(3)
N1-C4	136.1(4)	Mn-C2-O2	176.4(3)
Mn-C(Cp*)	214.3(3)-216.1(3)	Mn-C3-N1	177.0(3)
C-C(Cp*)	141.0(4)-143.0(4)	C3-N1-C4	172.5(3)
C-CHa	149.4(5)-150.6(5)		

Die Kristallstrukturanalyse (Tab. 2, 3, Abb. 1) von $Cp^*Mn(CO)_2(CN-C_6F_5)$ zeigt einige unerwartete Besonderheiten. So ist der Abstand zum Isocyanid-Liganden (Mn-C3) deutlich länger als der Abstand zu den Carbonylliganden (Mn-C1 und Mn-C2), obwohl nach der aus den Schwingungsspektren erhaltenen π -Akzeptorfähigkeit des Pentafluorphenylisocyanid-Liganden zumindest nahezu gleiche Abstände erwartet wurden. Ferner ist der Abstand C3-N1 mit 117.8(4) pm den in Isocyanid-Komplexen mit herkömmlichen Isocyanidliganden¹⁰ und in freien Isocyaniden²⁾ gefundenen Abständen sehr ähnlich. Der Isocyanidligand ist am Stickstoffatom im Gegensatz zu $(CO)_5Cr(CNCF_3)$ ¹¹ und *trans*- $(CO)_4Cr(CNCF_3)(CNCH_3)$ ¹² nur schwach gewinkelt.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit. Herrn Prof. Dr. J. Fuchs danken wir für seine Hilfe bei der Kristallstrukturuntersuchung.

Experimenteller Teil

1H -, ^{19}F -, ^{13}C -NMR-Spektren: FX 90 Q der Fa. Jeol bzw. AC 250 der Fa. Bruker. — IR-Spektren: Perkin Elmer 883. — Massenspektren: Varian MAT 711. — Zur Handhabung gasförmiger und leichtflüchtiger Verbindungen wurde eine herkömmliche Glasvakuumapparatur benutzt. — Photolysereaktionen: Philipps-Hochdruck-Quecksilber-Dampflampe HPK 125, Duran-Glas-Photoreaktor (100 ml) mit Tauchlampe.

Tricarbonyl(η -pentamethylcyclopentadienyl)mangan¹³ wurde nach Literaturvorschrift dargestellt. Die Berechnung der CO-Valenzkraftkonstanten erfolgte nach der Methode von Cotton und Kraihanzel¹⁴) ohne Berücksichtigung von Kopplungen der CO-Valenzschwingungen mit der NC-Valenzschwingung.

Dibrom-N-(pentafluorphenyl)methanimin, $C_6F_5N=CBr_2$: 26 g (0.10 mol) gepulvertes $AlBr_3$ werden in einem Handschuhkasten unter trockenem Argon in einen 100-ml-Kolben mit Hahn gefüllt. Hierzu gibt man im Argongegenstrom 33 g (0.10 mol) CBr_4 und anschließend mit einer Pipette 19 g (0.10 mol) geschmolzenes 2,3,4,5,6-Pentafluor-anilin. Hierbei tritt bereits eine exotherme Reaktion ein. Die Mischung wird 2 h auf 130–140°C erhitzt. Nach

dem Erkalten hydrolysiert man mit Eis und extrahiert fünfmal mit 80 ml Dichlormethan. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 100 ml Wasser gewaschen und mit Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Rotationsverdampfer weitgehend entfernt. Der Rückstand wird i. Vak. (10^{-2} mbar) destilliert. Das verunreinigte Produkt sammelt sich hierbei in einer auf -30°C gekühlten Falle. Gegen Ende der Destillation ist es erforderlich, mit dem Fön zu heizen. Der Inhalt der -30°C -Falle wird bei 0°C stehengelassen, wobei überschüssiges CBr_4 weitgehend auskristallisiert. Die flüssigen Bestandteile werden i. Vak. über eine 20-cm-Drehbandkolonne destilliert. Man erhält 7.5 g (21%) $\text{C}_6\text{F}_5\text{N}=\text{CBr}_2$ als farblose Flüssigkeit, Sdp. $96^\circ\text{C}/21$ mbar. — MS (80 eV): m/z (%) = 351 (M^+ , 31), 272 ($\text{M} - \text{Br}^+$, 100), 193 ($\text{M} - 2\text{Br}^+$, 61) und weitere kleinere Fragmente; Hochoflösung des Molekülpeaks: ber. 530.8318, gef. 530.8308. — IR (fl.): 1744 cm^{-1} (w), 1695 (s), 1634 (s), 1506 (vs), 1441 (m), 1375 (w), 1361 (w), 1316 (w), 1130 (m), 994 (vs), 974 (vs), 835 (s), 782 (m), 720 (m), 653 (m), 615 (m). — ^{19}F -NMR ($[\text{D}_6]$ Aceton, CFCl_3 ext.): $\delta = -150.2$ (F_o), -158.7 (F_p), -162.2 (F_m), $J(\text{F}_m, \text{F}_p) = 21$, $J(\text{F}_m, \text{F}_o) = 22$ Hz. — ^{13}C -NMR ($[\text{D}_6]$ Aceton, TMS ext.): $\delta = 107.3$ (CBr_2), 123.3 (CN), $^2J_{\text{CF}} = 15$, $^4J_{\text{CF}} = 4.5$ Hz), 137.9 (C_n , $^1J_{\text{CF}} = 250$, $^2J_{\text{CF}} = 12$, $^3J_{\text{CF}} = 4$, $^4J_{\text{CF}} = 4$ Hz), 138.5 (C_m , $^1J_{\text{CF}} = 249$, $^2J_{\text{CF}} = 13$, $^3J_{\text{CF}} = 4$, $^4J_{\text{CF}} = 3$ Hz), 139.5 (C_p , $^1J_{\text{CF}} = 253$, $^2J_{\text{CF}} = 9$, $^3J_{\text{CF}} = 4$ Hz).

Pentafluorphenylisocyanid, $\text{C}_6\text{F}_5-\text{NC}$: Zu 1.8 g (70 mmol) Magnesimpulver in einem 50-ml-Kolben mit Hahn gibt man unter Argon 10 ml absol. THF. Der Kolben wird mit einem Septumstopfen verschlossen und auf -30°C gekühlt. 0.50 g (1.5 mmol) $\text{C}_6\text{F}_5-\text{N}=\text{CBr}_2$ in 5 ml THF werden mit einer Spritze langsam in die gerührte Reaktionsmischung getropft. Dabei trübt sich die Lösung etwas. Nach beendeter Zugabe wird langsam auf -10°C erwärmt, wobei die Trübung zunimmt. Nach weiteren 10 min Reaktionszeit wird zentrifugiert und das Zentrifugat bei 10^{-2} mbar über ein Kühlfällensystem (-30°C , -196°C) destilliert. Man erhält 82 mg $\text{C}_6\text{F}_5-\text{NC}$ (29%) in der auf -30°C gekühlten Falle in Form farbloser Kristalle; Schmp. 13°C Zers. — MS (80 eV): m/z (%) = 193 (M^+ , 100), 162 ($\text{C}_6\text{F}_4\text{N}^+$, 10), 148 (C_6F_4^+ , 4), 124 (C_4F_4^+ , 24), 117 (C_4F_3^+ , 13) und weitere kleinere Fragment-Ionen, Hochoflösung des Molekülpeaks ber. 192.9951, gef. 192.9923. — IR (in THF): 2131 (NC) cm^{-1} . — ^{19}F -NMR (CDCl_3 , -55°C , CFCl_3 ext.): $\delta = -140.0$ (F_o), -147.1 (F_p), -157.0 (F_m), $J(\text{F}_m, \text{F}_p) = 21$, $J(\text{F}_m, \text{F}_o) = 20$ Hz. — ^{13}C -NMR ($\text{CDCl}_3 = 77.1$ ppm, -55°C): 177.8 (CN), die Resonanzen der Aromaten-Kohlenstoff-Atome erscheinen als intensitätsschwache Multipletts zwischen 132 und 149 ppm.

Dicarbonyl(pentafluorphenylisocyanid) (η -pentamethylcyclopentadienyl)mangan, $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{CNC}_6\text{F}_5)$: 300 mg (1.1 mmol) $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_3$ in 100 ml THF werden in einem Photoreaktor unter Argon 2 h bestrahlt (Tauchlampe Philips HPK 125 W). Zu der roten Lösung gibt 85 mg (0.46 mmol) $\text{C}_6\text{F}_5\text{NC}$ in 15 ml THF. Die Lösung wird 2.5 h bei Raumtemp. gerührt, wobei sich die Lösung langsam gelb färbt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wird an Kieselgel chromatographiert (wassergekühlte Säule, 40×2 cm, Kieselgel 60, Woelm 63–200 μm , Petroläther $40-60^\circ\text{C}$). Die zweite gelbe Fraktion wird im Rotationsverdampfer eingengt und das Produkt bei -20°C kristallisiert. Ausb. 123 mg (55%), gelbe Kristalle, Schmp. 78°C . — MS (80 eV): m/z (%) = 439 (M^+ , 13), 425 ($\text{M} - \text{CH}_2^+$, 23), 383 ($\text{M} - 2\text{CO}^+$, 45),

369 ($\text{M} - 2\text{CO} - \text{CH}_2^+$, 92), 190 (Cp^*Mn^+ , 100) und weitere kleinere Fragment-Ionen; Hochoflösung des Molekülpeaks: ber. 439.0404, gef. 439.0407. — IR (*n*-Pentan): 2004 cm^{-1} (m), 1927 (vs), 1875 (Sch, m). — Raman (fest): 2933 cm^{-1} (vw), 2036.0 (w), 1916.5 (m), 1897.5 (w), 1649.5 (vs), 1514.5 (s), 1459.0 (m), 1429.0 (w), 1324.5 (m), 1273 (vw), 1160 (w), 1150 (vw), 1030 (vw), 1004 (w), 991 (w), 713 (w), 698 (vw), 665 (vw), 646 (w), 632 (w), 604.5 (s), 569 (m), 515.5 (w), 477.0 (w), 470 (w), 442 (vw), 404.5 (m), 381 (vw), 367 (vw), 345 (w), 226 (w), 206 (w), 170 (w), 152 (w), 112 (m), 103 (m). — ^{19}F -NMR (CDCl_3 , CFCl_3 ext.): $\delta = -145.6$ (F_o), -158.7 (F_p), -161.4 (F_m), $J(\text{F}_m, \text{F}_p) = 21$, $J(\text{F}_m, \text{F}_o) = 20$ Hz. — ^1H -NMR (CDCl_3 , TMS ext.): $\delta = 1.8$. — ^{13}C -NMR (CDCl_3 , $\delta = 77.1$): $\delta = 10.2$ ($^1J_{\text{CH}} = 128$ Hz), 96.1 (Cp^*), 225.8 (CN), 227.9 (CO), mehrere Multipletts zwischen 135.9 und 144.6 (C_6F_5).

Kristallstrukturuntersuchung von $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{NCC}_6\text{F}_5)$: Kristalldimensionen: ca. $0.3 \times 0.3 \times 0.5$ mm. STOE-Vierkreisdiffraktometer, Graphitmonochromator, Omega-Abtastung. Triklin, $P\bar{1}$, $a = 765.7(7)$, $b = 1044.7(10)$, $c = 1199.4(18)$ pm, $\alpha = 98.76(10)$, $\beta = 96.78(10)$, $\gamma = 101.08(8)^\circ$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.59$ g cm^{-3} , $R = 0.032$, $\text{Mo-K}_\alpha = 71.069$ pm, 3228 Reflexe, davon 2975 mit $I > 2\sigma(I)$, anisotrope Temperaturfaktoren, H-Atome isotrop, 313 verfeinerte Parameter. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53150, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

CAS-Registry-Nummern

$\text{C}_6\text{F}_5\text{NH}_2$: 771-60-8 / $\text{C}_6\text{F}_5\text{N}=\text{CBr}_2$: 114564-99-7 / $\text{C}_6\text{F}_5\text{NC}$: 58751-09-0 / $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_3$: 34807-89-1 / $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{CNC}_6\text{F}_5)$: 114581-56-5

- ¹⁾ D. Lentz, *J. Fluorine Chem.* **24** (1984) 523.
- ²⁾ D. Christen, K. Ramme, B. Haas, H. Oberhammer, D. Lentz, *J. Chem. Phys.* **80**, 4020 (1984).
- ³⁾ H. Bock, R. Damm, D. Lentz, *Inorg. Chem.* **23** (1984) 1535.
- ⁴⁾ W. P. Fehlhammer, F. Degel, G. Beck, *Chem. Ber.* **120** (1987) 461; W. P. Fehlhammer, F. Degel, *Angew. Chem.* **91** (1979) 80; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18** (1979) 75; G. Christian, H. Stolzenberg, W. P. Fehlhammer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 184; M. Höfler, H. Löwenich, *Chem. Ber.* **115** (1982) 2423.
- ⁵⁾ D. Lentz, J. Kroll, C. Langner, *Chem. Ber.* **120** (1987) 303.
- ⁶⁾ 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, *Z. Naturforsch., Teil B*, **42** (1987) 839.
- ⁷⁾ D. Lentz, H. Oberhammer, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 4665; D. Lentz, I. Brüdgam, H. Hartl, *Angew. Chem.* **99** (1987) 951; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 921.
- ⁸⁾ R. E. Banks, R. N. Haszeldine, B. G. Wiloughby, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1975**, 2451.
- ⁹⁾ D. Lentz, H. Hartl, T. Krügerke, unveröffentlicht.
- ¹⁰⁾ E. Singleton, H. E. Oosthuizen, *Adv. Organomet. Chem.* **22** (1983) 209, und dort zitierte Literatur.
- ¹¹⁾ H. Oberhammer, D. Lentz, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 1271.
- ¹²⁾ D. Lentz, I. Brüdgam, J. Fuchs, R. Marschall, B. Pötter, unveröffentlicht.
- ¹³⁾ I. Bernal, J. D. Korp, W. A. Herrmann, R. Serrano, *Chem. Ber.* **117** (1984) 434.
- ¹⁴⁾ F. A. Cotton, C. S. Kraihanzel, *J. Am. Chem. Soc.* **84** (1962) 4432.