

ZUR KENNTNIS DER CHEMIE DER METALLCARBONYLE UND DER CYANOKOMPLEXE IN FLÜSSIGEM AMMONIAK XXVI* ÜBER NEUE CARBAMOYL-CARBONYL-KOMPLEXE DES MANGANS²

HELMUT BEHRENS, EKKEHARD LINDNER, DIETER MAERTENS, PETER WILD UND
RALF-JÜRGEN LAMPE

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg (Deutschland)

(Eingegangen den 22. Juli 1971)

SUMMARY

The carbamoylcarbonyl manganese complexes *cis*-Mn(CO)₄(NH₃)(CONH₂), *cis*-Mn(CO)₃(PPh₃)(NH₃)(CONH₂) and *cis*-Mn(CO)₃(PPh₃)₂(CONH₂), which split off water from the -CONH₂ group at different temperatures, are obtained after very short reaction times by the reactions of Mn(CO)₅Cl, Mn(CO)₄(PPh₃)Cl and [Mn(CO)₄(PPh₃)₂]Cl with liquid NH₃. Because of this cleavage the cyanotricarbonyl complexes Mn(CO)₃(NH₃)₂CN or Mn(CO)₃(PPh₃)(NH₃)CN are formed in liquid NH₃ or ether. The properties of these compounds are described and their structures are discussed on the basis of their IR spectra.

ZUSAMMENFASSUNG

Bei den Umsetzungen von Mn(CO)₅Cl, Mn(CO)₄(PPh₃)Cl und [Mn(CO)₄(PPh₃)₂]Cl mit flüss. NH₃ erhält man nach sehr kurzen Reaktionszeiten die Carbamoyl-carbonyl-mangan-Komplexe *cis*-Mn(CO)₄(NH₃)(CONH₂), *cis*-Mn(CO)₃(PPh₃)(NH₃)(CONH₂) und *cis*-Mn(CO)₃(PPh₃)₂(CONH₂), die bei verschiedenen Temperaturen aus der CONH₂-Gruppe Wasser abspalten. Hierbei entstehen in flüss. NH₃ bzw. Äther die Cyano-tricarbonyl-Komplexe Mn(CO)₃(NH₃)₂CN bzw. Mn(CO)₃(PPh₃)(NH₃)CN. Die Eigenschaften dieser neuen Verbindungen werden beschrieben und ihre Strukturen an Hand der IR-Spektren diskutiert.

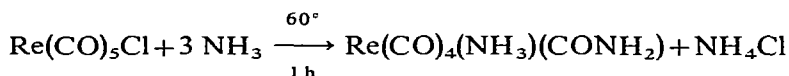
EINLEITUNG

In neuerer Zeit konnten, von den Halogeno-pentacarbonyl-Komplexen Mn(CO)₅X und Re(CO)₅X (X=Cl, Br) ausgehend, verschiedene Carbamoyl-carbonyl-Verbindungen des Mangans und Rheniums dargestellt werden. Bereits 1965 berichtete Angelici³ über eine Verbindung der Bruttozusammensetzung MnC₇H₉O₅N₂, die er bei der Umsetzung von Mn(CO)₅Br mit CH₃NH₂ erhielt und die er zunächst für

* Für XXV. Mitteilung siehe Ref. 1:

das *Pentacarbonylderivat* $\text{Mn}(\text{CO})_5(\text{NHCH}_3)(\text{NH}_2\text{CH}_3)$ mit siebenfach koordiniertem Mangan hielt. Durch Röntgenstrukturanalyse konnten Chipman und Jacobson⁴ jedoch nachweisen, dass es sich hierbei um den Carbamoyl-*tetracarbonyl*-Komplex *cis*- $\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{NH}_2\text{CH}_3)(\text{CONHCH}_3)$ mit pseudooktaedrischer Struktur handelt. Die IR-, NMR- und Massenspektren dieser Verbindung, sowie deren Reaktion mit HCl wurden etwas später ebenfalls von Angelici und Mitarbeitern⁵ mitgeteilt.

Im Rahmen ihrer Untersuchungen über das Verhalten von Carbonyl-Komplexen gegenüber flüssigem NH_3 haben Behrens, Lindner und Pässler¹ beobachtet, dass sich $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ mit flüssigem NH_3 bei *kurzen* Reaktionszeiten (max. 1 Stunde) ohne Eliminierung von CO zu Carbamoylammin-tetracarbonylrhenium umsetzt:



Damit konnte erstmalig ein Carbamoylderivat erhalten werden, das anstelle einer $-\text{CONHR}-$ bzw. $-\text{CONR}_2-$ die $-\text{CONH}_2$ -Gruppe enthält. Dies ist deswegen von Interesse, weil letztere sowohl H_2O als auch H_2 abspalten kann, wodurch neue Cyano- bzw. Isocyanatokomplexe zugänglich gemacht werden können.

Nachdem Behrens und Pässler¹ sowie Angelici und Kruse⁶ unabhängig voneinander aus $\text{Re}(\text{CO})_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) und primären bzw. sekundären Aminen *cis*- $\text{Re}(\text{CO})_4(\text{NH}_2\text{R})(\text{CONHR})$ bzw. *cis*- $\text{Re}(\text{CO})_4(\text{NHR}_2)(\text{CONR}_2)$ darstellen konnten, fehlt in der Reihe derartiger Carbamoylverbindungen noch die entsprechende Manganverbindung mit der $-\text{CONH}_2$ -Gruppierung. Daher sollen sich die folgenden Untersuchungen mit den Reaktionen von $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}$ und $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3\text{Cl}$ bzw. $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{AsPh}_3\text{Cl}$ mit flüssigem Ammoniak beschäftigen. Schliesslich erscheint auch die Frage von Interesse, ob kationische CO-Verbindungen, wie z.B. $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2]^+\text{Cl}^-$, mit flüssigem Ammoniak ebenfalls unter Bildung von Carbamoylkomplexen zu reagieren vermögen.

I. DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON CARBAMOYLAMMINTETRACARBONYLMANGAN-(I), $\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)(\text{CONH}_2)$

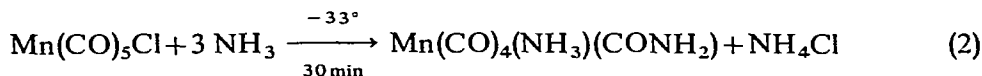
Bereits früher wurden die Reaktionen von $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}$ mit flüssigem NH_3 bei verschiedenen Temperaturen und *langen* Reaktionszeiten (etwa 20 Stunden) untersucht. Während sich nach Versuchen von Hieber und Schropp⁷ bei -33° der ionogene Tetracarbonyl-Komplex $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)_2]^+\text{Cl}^-$ bildet, erhält man bei Raumtemperatur oder bei 60° das äusserst stabile, ebenfalls salzartige *Tricarbonyl*-Derivat $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]^+\text{Cl}^-$, wobei das entbundene CO teilweise mit noch nicht umgesetztem $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}$ zu $\text{HMn}(\text{CO})_5$ und $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ weiterreagiert:



Im Gegensatz hierzu entstehen die entsprechenden Rheniumkomplexe $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)_2]^+\text{Cl}^-$ und $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]^+\text{Cl}^-$ bei der Umsetzung von $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ und flüssigem NH_3 erst bei 60° bzw. 120° , woraus hervorgeht, dass $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}$ im Vergleich zum $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ wesentlich reaktionsfähiger ist. Nachdem man *cis*- $\text{Re}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)(\text{CONH}_2)$ aus $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ und flüssigem NH_3 ohne CO-Entwicklung bei 60° und etwa 1-stündiger Reaktionsdauer erhält¹, ist die Bildung der analogen Carbamoyl-mangan-Verbindung daher verständlicherweise nur bei *tiefer* Temperatur und *extrem kurzen*

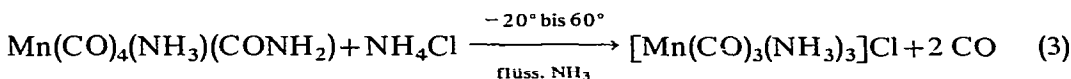
Reaktionszeiten zu erwarten.

Lässt man nun flüssiges NH₃ bei -33° nur wenige Minuten auf Mn(CO)₅Cl einwirken, so bildet sich ohne Eliminierung von CO tatsächlich gemäss Gl. (2)



Carbamoylamminetracarbonylmangan(I), das wegen guter Löslichkeit in Äther leicht vom NH₄Cl abgetrennt werden kann. Das hellgelbe, kristalline und diamagnetische Mn(CO)₄(NH₃)(CONH₂) ist auch in Aceton und flüssigem NH₃ löslich.

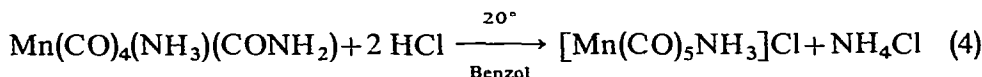
In ihrem Reaktionsverhalten sind sich die beiden Carbamoylkomplexe des Mangans und Rheniums sehr ähnlich. So erhält man mit NH₄Cl in flüssigem NH₃ im Temperaturbereich von -20° bis +60° nach 20-stündiger Reaktionszeit das Triamintricarbonylmangan(I)-Kation, das von uns bereits früher aus Mn₂(CO)₁₀ in flüssigem NH₃ dargestellt und auch IR-spektroskopisch charakterisiert werden konnte⁸:



Diese Reaktion entspricht grundsätzlich derjenigen des *cis*-Re(CO)₄(NH₃)(CONH₂) mit der Ammonosäure NH₄Cl, bei der die Umsetzung zum [Re(CO)₃(NH₃)₃]Cl allerdings erst bei 120° erfolgt.

Die unterschiedlichen Reaktionsweisen des Mn(CO)₅Cl mit flüssigem NH₃ bei sehr kurzen und etwa 20-stündigen Versuchszeiten lassen sich, wie beim Re(CO)₅-Cl¹, damit erklären, dass sich die primär gebildete Carbamoylverbindung Mn(CO)₄(NH₃)(CONH₂) im weiteren Verlauf der Reaktion mit dem gleichzeitig gebildeten NH₄Cl im Sinne von Gl. (3) zu [Mn(CO)₃(NH₃)₃]Cl umsetzt.

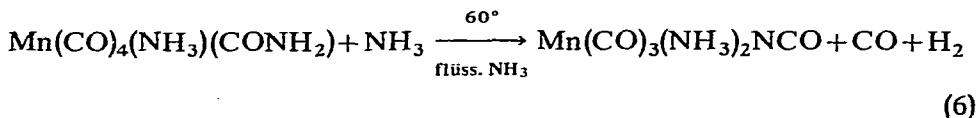
Auch die Umsetzungen der Carbamoylkomplexe des Mangans und Rheniums mit wasserfreiem HCl in benzolischer Suspension stimmen überein, bei denen in beiden Fällen die ionogenen *Pentacarbonyl*-ammin-komplexe [M(CO)₅NH₃]Cl (M = Mn, Re) gebildet werden:



Ein erheblicher Unterschied zwischen Mn(CO)₄(NH₃)(CONH₂) und Re(CO)₄(NH₃)(CONH₂) besteht allerdings hinsichtlich der Beständigkeit dieser beiden Verbindungen in flüssigem NH₃. Während nämlich der Carbamoylkomplex des Rheniums erst beim Erwärmen auf 120° unter Bildung von Cyanodiammintricarbonylrhenium Wasser aus der -CONH₂-Gruppe abspaltet, erfolgt diese Reaktion, die dem Übergang eines Säureamids in ein Nitril entspricht, beim Mn(CO)₄(NH₃)(CONH₂) schon bei -45°:



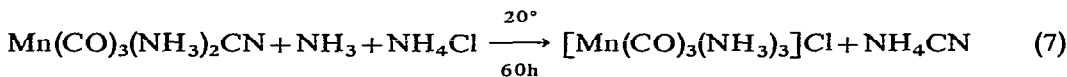
Mit steigender Temperatur nimmt aber nicht nur die Geschwindigkeit der H₂O-Abspaltung deutlich zu, sondern es spielt sich in zunehmendem Masse auch eine H₂-Abspaltung aus der -CONH₂-Gruppe ab, die im Sinne der Gl. (6) zur Bildung des



kovalenten Isocyanatodiammintricarbonylmangans(I) führt, in welchem, wie aus dem IR-Spektrum hervorgeht, der NCO^- -Ligand über seinen Stickstoff an das Mangan gebunden ist⁹.

Im Vergleich zu den Anteilen des entstandenen $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_2\text{CN}$, das im übrigen von Behrens und Metzger¹⁰ auch aus $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3][\text{Mn}(\text{CO})_5]$ und KCN in flüssigem NH_3 bei 60° dargestellt werden konnte, sind diejenigen an der Isocyanato-Verbindung $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_2\text{NCO}$ selbst bei 60° nur gering. Wegen gleicher Löslichkeitseigenschaften lassen sich der Cyano- bzw. Isocyanatokomplex allerdings nicht trennen, so dass sich die Bildung des letzteren nur IR-spektroskopisch nachweisen lässt [$\nu_{\text{as}}(\text{NCO})$ 2247; $\nu_{\text{s}}(\text{NCO})$ 1312 cm^{-1} ; fest/KBr].

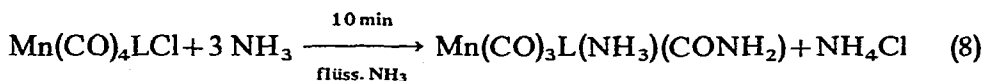
Wegen der leichten Abspaltung von H_2O aus der $-\text{CONH}_2$ -Gruppe ist es notwendig, die oben beschriebene Umsetzung des $\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)(\text{CONH}_2)$ mit NH_4Cl in flüssigem NH_3 (Gl. 3) einer gewissen Korrektur zu unterziehen. Während hiernach genau 2 Mol CO/Mol $\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)(\text{CONH}_2)$ freigesetzt werden müssten, haben diesbezügliche, bei 20° durchgeführte Versuche jedoch ergeben, dass stets nur 1 Mol CO/Mol $\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)(\text{CONH}_2)$ eliminiert wird. Dies wird sofort verständlich, wenn man bedenkt, dass die Carbamoylverbindung unter Entwicklung von 1 Mol CO/Mol $\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)(\text{CONH}_2)$ nach Gl. (5) zunächst in $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_2\text{CN}$ übergeht, das sich dann nach längeren Reaktionszeiten schliesslich zum ionogenen $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$ umsetzt (Gl. 7), wobei kein CO mehr freigesetzt wird.



Da NH_4CN in flüssigem NH_3 sehr gut löslich ist, scheidet sich beim Abdampfen des NH_3 zunächst das weniger lösliche $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$ als gelbe Verbindung ab. Der primäre Übergang des $\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)(\text{CONH}_2)$ in $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_2\text{CN}$ ist somit der eigentliche Grund, dass bei der Umsetzung mit NH_4Cl nur 1 Mol CO eliminiert wird, während im Falle der thermisch wesentlich stabileren Carbamoyl-rhenium-Verbindung 2 Mol CO/Mol $\text{Re}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)(\text{CONH}_2)$ entstehen.

II. DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)(\text{NH}_3)(\text{CONH}_2)$ UND $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{AsPh}_3)(\text{NH}_3)(\text{CONH}_2)$ ($\text{Ph} = \text{C}_6\text{H}_5$)

Wegen der grossen Zersetzlichkeit von $\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)(\text{CONH}_2)$ in sämtlichen Solventien ist es nicht möglich, eine oder mehrere CO-Gruppen in dieser Verbindung durch ein- oder mehrzählige Liganden zu ersetzen. Um zu solchen Verbindungstypen zu gelangen, verbleibt daher nur der Weg, substituierte Derivate des $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}$, wie z. B. $\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ oder $\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{AsPh}_3)\text{Cl}$ mit flüssigem NH_3 bei tiefen Temperaturen und kurzen Reaktionszeiten umzusetzen:

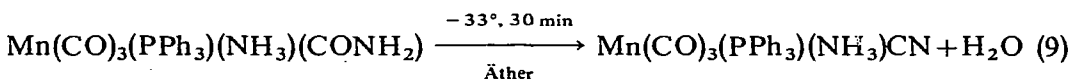


$\text{L} = \text{PPh}_3$ (bei -50°); AsPh_3 (bei -70°)

Hierbei entstehen die äusserst unbeständigen Carbamoyl-tricarbonyl-Komplexe Mn(CO)₃(PPh₃)(NH₃)(CONH₂) bzw. Mn(CO)₃(AsPh₃)(NH₃)(CONH₂), die sich vom Mn(CO)₄(NH₃)(CONH₂) durch Substitution eines CO-Moleküls durch PPh₃ bzw. AsPh₃ ableiten. Da diese selbst bei -50° bzw. -70° sehr schnell mit dem gleichzeitig gebildeten NH₄Cl zum ionogenen [Mn(CO)₃(NH₃)₃]Cl weiterreagieren, muss das flüssige NH₃ sofort abgezogen werden. Die Abtrennung der beiden Carbamoylkomplexe vom NH₄Cl gelingt, wie beim Mn(CO)₄(NH₃)(CONH₂), wiederum mit Äther.

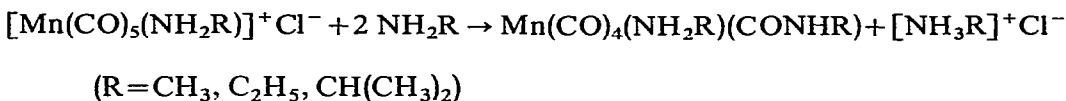
Analysenrein erhält man allerdings nur noch das hellgelbe, kristalline Carbamoylammin(triphenylphosphin)tricarbonylmangan(I), da sich die ätherische Lösung der AsPh₃-Verbindung so schnell zersetzt, dass beim Ausfällen mit Petroläther nur stark verunreinigte Produkte gefasst werden können, bei denen sich das Vorliegen der -CONH₂-Gruppe nur IR-spektroskopisch erbringen lässt.

Die Abspaltung von H₂O aus der -CONH₂-Gruppe des Mn(CO)₃(PPh₃)(NH₃)(CONH₂), d.h. der Übergang in den dunkelgelben, kristallinen, diamagnetischen Cyanokomplex erfolgt in Äther bereits bei -33° innerhalb von 30 Minuten:

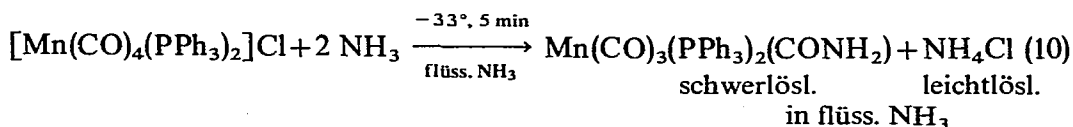


III. DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON Mn(CO)₃(PPh₃)₂(CONH₂)

Nachdem Angelici und Denton⁵ aus [Mn(CO)₅(NH₂R)]Cl und NH₂R in CH₂Cl₂ gemäss:

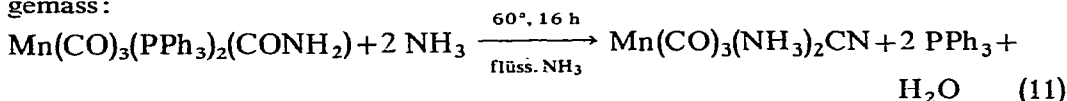


Carbamoyl-tetracarbonyl-Verbindungen der Zusammensetzung Mn(CO)₄(NH₂R)(CONHR) erhalten haben, lag es nahe, für die Darstellung von Mn(CO)₃(PPh₃)₂(CONH₂) ebenfalls von einem kationischen CO-Komplex des Mangans auszugehen. Bringt man das erstmalig von Kruck und Noack¹¹ beschriebene [Mn(CO)₄(PPh₃)₂]Cl, in dem sich die beiden PPh₃-Gruppen in *trans*-Stellung befinden, bei -33° etwa 5 Minuten mit flüssigem NH₃ zur Reaktion, so erhält man das erwartete, in flüssigem NH₃ schwerlösliche Carbamoylbis(triphenylphosphin)tricarbonylmangan(I):



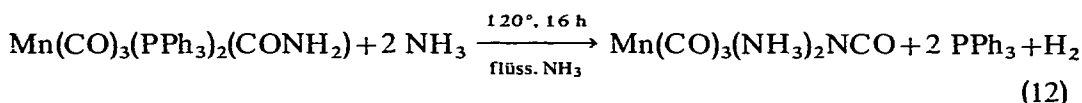
Das blassgelbe, feinkristalline, diamagnetische Mn(CO)₃(PPh₃)₂(CONH₂) ist ausser in flüssigem NH₃ und Äther auch in Petroläther, THF und Aceton schwerlöslich. Die gegenüber Luftsauerstoff und Feuchtigkeit bemerkenswert unempfindliche Verbindung ist bis etwa 140° stabil und unterscheidet sich dadurch von den übrigen Carbamoyl-carbonyl-Komplexen des Mangans mit einer CONH₂-Gruppe. Bezüglich ihrer sonstigen Eigenschaften schliesst sie sich diesen jedoch in jeder Hinsicht an.

Erwärmt man $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2(\text{CONH}_2)$ in flüssigem NH_3 auf 60° , so entsteht unter H_2O -Abspaltung und Substitution der beiden PPh_3 -Gruppen durch NH_3 gemäss:



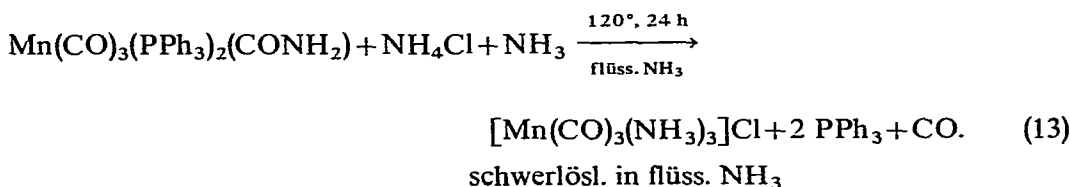
Cyanodiammintricarbonylmangan(I), das allerdings wegen der schwierigen Abtrennung vom PPh_3 nicht analysenrein anfällt. Der Übergang in den Cyanokomplex erfolgt somit erst bei deutlich höherer Temperatur als bei den beiden Komplexen $\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)(\text{CONH}_2)$ und $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)(\text{NH}_3)(\text{CONH}_2)$, die bereits bei 40° bzw. -33° H_2O aus der Carbamoylgruppe abspalten.

Mit steigender Temperatur (bis 120°) erfolgt in einer Nebenreaktion auch noch Abgabe von H_2 aus der $-\text{CONH}_2$ -Gruppe, was die Bildung des Isocyanato-Komplexes $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_2\text{NCO}$ zur Folge hat:



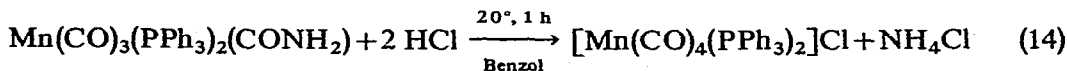
Aus der gasanalytischen Bestimmung des freigesetzten H_2 -Volumens geht hervor, dass unter den obigen Reaktionsbedingungen nur etwa 10% der Carbamoyl-Verbindung in den Isocyanato-Komplex überführt werden, der wiederum wegen gleicher Löslichkeitseigenschaften nicht vom $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_2\text{CN}$ abgetrennt werden kann [$\nu_{\text{as}}(\text{NCO})$ 2247 cm^{-1} ; fest/KBr].

Mit NH_4Cl in flüssigem NH_3 setzt sich $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2(\text{CONH}_2)$ bei 120° unter CO -Entwicklung und Eliminierung der PPh_3 -Liganden quantitativ zum ionogenen Tricarbonyl-triammin-Komplex $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$ um:



Da anstelle von 1 Mol CO /Mol $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2(\text{CONH}_2)$ jedoch nur etwa 0.6 Mol gefunden werden, setzen sich im Sinne von Gl. (13) nur etwa 60% der Carbamoylverbindung um. Die übrigen 40% spalten unter den genannten Versuchsbedingungen, ohne Freisetzung von CO , gemäss Gl. (11) und (12) zunächst H_2O bzw. H_2 aus der $-\text{CONH}_2$ -Gruppe ab und gehen dabei in die Komplexe $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_2\text{CN}$ bzw. $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_2\text{NCO}$ über, die dann ihrerseits mit NH_4Cl zu $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$ weiterreagieren.

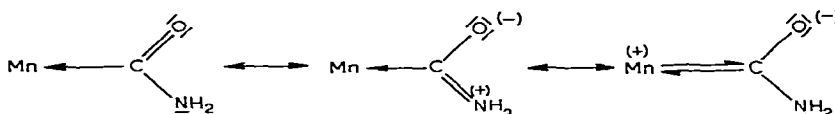
Schliesslich konnte gezeigt werden, dass bei der Umsetzung mit HCl in benzolischer Lösung die Ausgangsverbindung $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2]\text{Cl}$ zurückerhalten wird:



DISKUSSION DER IR-SPEKTREN

I. Spektren der Carbamoyl-carbonyl-Komplexe

Das Carbamoylammintetracarbonylmangan, $\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)(\text{CONH}_2)$, zeigt ein dem $\text{Re}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)(\text{CONH}_2)$ ¹ völlig analoges Spektrum, aus dem die *cis*-Stellung der CO-Gruppen hervorgeht (Fig. 1). Nur die C–O- und >C=O - bzw. >C=N -Valenzschwingungen sind gegenüber denen der Rheniumverbindung etwas nach höheren Frequenzen verschoben. Der Theorie nach sind 4 IR-aktive C–O-Absorptionen der Rassen $3 A' + A''$ und 8 IR-aktive Banden, die Mn–C–O-Deformationsschwingungen ($4 A' + 4 A''$) angehören, zu erwarten (Punktgruppe C_s). Tatsächlich treten jedoch im Feststoffspektrum (KBr) 6 C–O-Absorptionen auf, die, wie bei der entsprechenden Rheniumverbindung¹, auf einen Kristalleffekt zurückgeführt werden können. Die beiden Banden bei 1518 und 1501 cm^{-1} sind charakteristisch für eine Carbamoyl-Verbindung und entsprechen den gekoppelten >C=O - und >C=NH_2 -Valenzschwingungen (gleiche Massen von CO und CNH₂). Wegen der niedrigen Frequenzen dieser beiden Schwingungen kommen vor allem folgende mesomere Grenzformeln in Frage:



In Tabelle 1 sind alle im Bereich von 4000 bis 350 cm^{-1} auftretenden Absorptionen soweit als möglich zugeordnet.

TABELLE 1

IR-ABSORPTIONSFREQUENZEN VON $\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)(\text{CONH}_2)$ IM BEREICH VON 4000 BIS 350 cm^{-1} (fest/KBr)

Wellenzahlen	Zuordnung	Wellenzahlen	Zuordnung
3503 s	$\nu_{as}(\text{NH}_2)$	780 ss	$\rho(\text{NH}_3) + \tau(\text{NH}_2)$ (twisting)
3385 ss	$\nu_s(\text{NH}_2)$	761 s	
3305 s–m	$\nu(\text{NH}_3)$	677 m–st	$\delta(\text{Mn–C–O})$
3224 m		655 st	
3383 m		646 st	
2087 m	$\nu(\text{C–O})$	590 s	$\delta(\text{Mn–C–O}) + \nu(\text{Mn–C})$
2011 st		561 s	
1986 sch		514 s–m	
1971 sst		493 s–m	
1944 st		479 s	
1926 st		461 sch	
1645 s	$\delta(\text{NH}_2)$ (bending)	450 s–m	$\delta(\text{Mn–C–O}) + \nu(\text{Mn–C})$
1615 m	$\delta_{as}(\text{NH}_3)$	403 sch	
1518 m–st	$\nu(\text{>C=O}) + \nu(\text{>C=N})$	404 ss	
1501 m–st			
1260 m	$\rho(\text{NH}_2)$ (rocking)		
1231 m–st	$\delta_s(\text{NH}_3)$		
1094 s	$\gamma(\text{NH}_2)$ (wagging)		

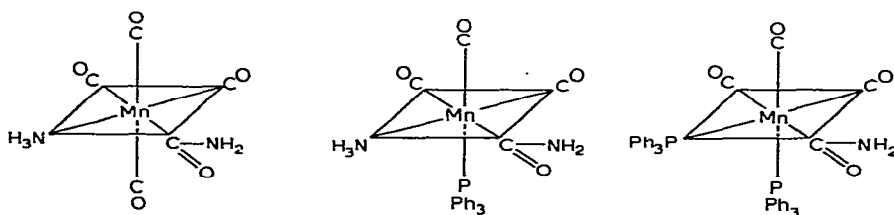
Die beiden mittelstarken Absorptionsbanden im Spektrum des $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)(\text{NH}_3)(\text{CONH}_2)$ bei 1520 und 1508 cm^{-1} sind ebenfalls den gekoppelten $\nu(\text{C}=\text{O})$ - und $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Valenzschwingungen zuzuordnen. Sie liegen praktisch in der gleichen Größenordnung wie diejenigen im $\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)(\text{CONH}_2)$, so dass der Phosphin-Ligand nahezu keinen Einfluss ausübt. Auch die bei 3520 und 3375 cm^{-1} auftretenden NH_2 -Valenzschwingungen sind charakteristisch für die $-\text{CONH}_2$ -Gruppe. Auf Grund der niedrigen Molekülsymmetrie sind im Bereich endständiger CO-Gruppen 3 intensive $\nu(\text{C}-\text{O})$ -Banden zu beobachten. Nach Lage und Intensität kann eine *trans*-Stellung der CO-Moleküle um das zentrale Mn-Atom ausgeschlossen werden. In der Tabelle 2 sind einige charakteristische IR-Absorptionsbanden von $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)(\text{NH}_3)(\text{CONH}_2)$ zusammengefasst.

TABELLE 2

CHARAKTERISTISCHE IR-ABSORPTIONEN VON $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)(\text{NH}_3)(\text{CONH}_2)$ IN cm^{-1} ; fest/KBr

Wellenzahlen	Zuordnung
3520 ss	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$
3375 ss	$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$
3300 ss	$\nu(\text{NH}_3)$
3160 s	
2008 st-sst	$\nu(\text{C}-\text{O})$
1918 sst	
1882 sst	
1618 s-m	
1578 m	$\delta(\text{NH}_2)$ (bending)
	$\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3)$
1520 m	$\nu(\text{C}=\text{O}) + \nu(\text{C}=\text{N})$
1508 m	
1235 m	$\rho(\text{NH}_2)$ (rocking)
1191 m	$\delta_{\text{s}}(\text{NH}_3)$

Auch beim $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2(\text{CONH}_2)$ sind die CO-Gruppen in *cis*-Stellung um das Mangan angeordnet ($\nu(\text{C}-\text{O})$ 2015 s (A_1); 1927 sst, 1912 sst (E); fest/KBr). Die besondere Stabilität dieses Komplexes ist darauf zurückzuführen, dass sich im Gegensatz zur Ausgangsverbindung $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2]\text{Cl}$, die beiden PPh_3 -Donorliganden in *cis*-Position zueinander, jedoch in *trans*-Stellung zu den CO-Gruppen befinden (Fig. 1). Berücksichtigt man die Donoreigenschaften von PPh_3 , so wird die Acceptorbindung vom Mangan zum Kohlenoxid erheblich verfestigt. Die für die $-\text{CONH}_2$ -Gruppierung charakteristischen $\text{C}=\text{O}$ - und $\text{C}=\text{N}$ -Valenzschwingungen liegen

Fig. 1. Strukturmodelle von $\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)(\text{CONH}_2)$, $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)(\text{NH}_3)(\text{CONH}_2)$ und $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2(\text{CONH}_2)$

bei 1568 s und 1540 m cm⁻¹; sie sind gegenüber denjenigen des Mn(CO)₄(NH₃)(CONH₂) nach höheren Frequenzen verschoben.

Auf Grund der IR-Daten lassen sich für die 3 Carbamoylverbindungen folgende Strukturmodelle diskutieren.

II. Spektren der Cyano-carbonyl-Komplexe

Nach dem IR-Spektrum (vgl. Tabelle 3) besetzen die CO-Gruppen im Mn(CO)₃(NH₃)₂CN *cis*-Positionen. Wenn im Bereich endständiger CO-Gruppen tatsächlich 3 Absorptionen auftreten, so lässt sich dies auf die C_v-Symmetrie des oben genannten Mangan(I)-Komplexes zurückführen, wodurch die Entartung der E-Schwingung aufgehoben wird. Die wichtigsten IR-Frequenzen von Mn(CO)₃(NH₃)₂CN sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

TABELLE 3

EINIGE CHARAKTERISTISCHE IR-FREQUENZEN VON Mn(CO)₃(NH₃)₂CN IM BEREICH VON 4000 BIS 350 cm⁻¹ (fest/KBr)

Wellenzahlen	Zuordnung	Wellenzahlen	Zuordnung
3350 m	ν(NH ₃)	1292 m	δ _s (NH ₃)
3197 s		1281 sch	
2160 m-st	ν(C-N)	1258 s-m	ρ(NH ₃)
2027 st		676 s-m	
1939 st	ν(C-O)	628 m	δ(Mn-C-O)
1906 sst		525 st	
1657 sch	δ _{as} (NH ₃)		
1645 s-m			

Bemerkenswerterweise erscheinen beim Mn(CO)₃(PPh₃)(NH₃)CN im Gegensatz zum Mn(CO)₃(PPh₃)(NH₃)(CONH₂) nur zwei ν(C-O)-Absorptionen bei 2036 s und 1930 sst cm⁻¹, die ebenfalls auf *cis*-Anordnung der CO-Gruppen schliessen lassen. Die Bande bei 2234 cm⁻¹ spricht hier für eine C-N-Valenzschwingung.

III. Spektrum des [Mn(CO)₅(NH₃)] [B(C₆H₅)₄]

Das IR-Spektrum des [Mn(CO)₅(NH₃)] [B(C₆H₅)₄] zeigt die für C_{4v}-Symmetrie zu erwartenden 3 C-O-Absorptionen der Rassen 2 A₁ + E (2145 s (A₁), 2053 sst (E) und 2027 sch (A₁)) (fest/K Br). Ihre kurzweilige Lage resultiert aus der positiven Ladung des Manganatoms, und wird verständlich, wenn man bedenkt, dass sich das [Mn(CO)₅(NH₃)]⁺-Kation formal durch NH₃-Substitution vom [Mn(CO)₆]⁺ ableitet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Wegen der Durchführung der einzelnen Versuche in flüss. NH₃ wird auf die früher beschriebene Experimentiertechnik verwiesen^{1,2}.

I. Darstellung der Carbamoyl-carbonyl-Komplexe

Bei den Umsetzungen von Mn(CO)₅Cl und Mn(CO)₄(PPh₃)Cl wird das flüss.

NH₃ nach den in Tabelle 4 angegebenen Reaktionszeiten bei -33° abgezogen. Man nimmt dann die Carbamoylkomplexe in Äther auf, in dem das gleichzeitig gebildete NH₄Cl schwerlöslich ist.

Im Falle des Mn(CO)₃(PPh₃)₂(CONH₂) ist die entstandene Carbamoylverbindung in flüss. NH₃ schwerlöslich. Zur Abtrennung von NH₄Cl wird mehrmals mit flüss. NH₃, etwas H₂O und Äther gewaschen. Einwaagen, Reaktionsbedingungen, Ausbeuten und Analysenergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

TABELLE 4

CARBAMOYL-CARBONYL-KOMPLEXE DES MANGANS: REAKTIONSBEDINGUNGEN UND ANALYSEN

Einwaagen	Produkt und Ausbeuten	Analysen. gef. (ber.)			
		C	H	Mn	N
Mn(CO) ₅ Cl ^a 922 mg + 20 ml NH ₃	Mn(CO) ₄ (NH ₃)(CONH ₂) 70%	26.66 (26.33)	2.42 (2.21)	23.90 (24.09)	12.20 (12.28)
Mn(CO) ₄ (PPh ₃)Cl ^b 586 mg + 50 ml NH ₃	Mn(CO) ₃ (PPh ₃)(NH ₃)(CONH ₂) 47%	57.69 (57.13)	4.49 (4.32)	12.32 (11.88)	5.63 (6.01)
[Mn(CO) ₄ (PPh ₃) ₂]Cl ^c 1038 mg + 20 ml NH ₃	Mn(CO) ₃ (PPh ₃) ₂ (CONH ₂) 92%	68.19 (67.89)	4.77 (4.53)	7.90 (7.77)	1.95 (1.98)

^a Reaktionstemp. -33°; Zeit 30 min. ^b Reaktionstemp. -55°; Zeit 5 min; ^c Reaktionstemp. -33°; Zeit 5 min.

II. Darstellung von Mn(CO)₃(NH₃)₂CN und Mn(CO)₃(PPh₃)(NH₃)CN

(a). Mn(CO)₃(NH₃)₂CN. Zur Darstellung von Mn(CO)₃(NH₃)₂CN werden 204.91 mg (0.898 mMol) Mn(CO)₄(NH₃)(CONH₂) im Einschlussrohr bei 40° 1 h in 10 ml NH₃ zur Umsetzung gebracht. Eine Steigerung der Temperatur darf nicht erfolgen, da sonst das unter H₂O-Abspaltung aus der CONH₂-Gruppe gebildete Mn(CO)₃(NH₃)₂CN mit Mn(CO)₃(NH₃)₂NCO verunreinigt ist, von dem es nicht getrennt werden kann. Nach dem Abziehen des flüss. NH₃ wird das Reaktionsgemisch, das aus Mn(CO)₃(NH₃)₂CN und nicht umgesetzter Ausgangsverbindung besteht, mit Äther aufgenommen, wobei Mn(CO)₃(NH₃)₂CN analysenrein zurückbleibt. Ausbeute 46.3%. (Gef.: C, 24.51; H, 3.57; Mn, 27.73; N, 21.25. C₄H₆MnN₃O₃ ber.: C, 24.14; H, 3.02; Mn, 27.60; N, 21.11%; Mol.-Gew., 199.04.)

(b). Mn(CO)₃(PPh₃)(NH₃)CN. Zur Darstellung von Mn(CO)₃(PPh₃)(NH₃)CN werden 664 mg (1.43 mMol) Mn(CO)₄(PPh₃)Cl, wie unter I beschrieben, mit 10 ml flüss. NH₃ bei -55° umgesetzt und die entstandene Carbamoylverbindung Mn(CO)₃(PPh₃)(NH₃)(CONH₂) bei -33° in Äther gelöst. Bringt man diese ätherische Lösung zum Sieden, so erhält man ein öliges Produkt, aus dem bei Zugabe von Petroläther Mn(CO)₃(PPh₃)(NH₃)CN auskristallisiert. Ausbeute 67.4%. (Gef.: C, 59.03; H, 4.61; Mn, 12.91; N, 6.26. C₂₂H₁₆MnN₂O₃P ber.: C, 59.40; H, 4.05; Mn, 12.36; N, 6.30%; Mol.-Gew., 444.10.)

III. Umsetzung von Mn(CO)₄(NH₃)(CONH₂) und Mn(CO)₃(PPh₃)₂(CONH₂) mit NH₄Cl in flüss. NH₃

(a). 262.54 mg (1.15 mMol) Mn(CO)₄(NH₃)(CONH₂) und 61.6 mg (1.15 mMol) NH₄Cl werden in 15 ml flüss. NH₃ 20 Std. bei 20° umgesetzt, wobei 0.88 Mol CO/Mol

Mn(CO)₄(NH₃)(CONH₂) freigesetzt werden (theor. 2 Mol). Nach dem Abdampfen des flüss. NH₃ wird das entstandene Verbindungsgemisch von [Mn(CO)₃(NH₃)₃]Cl und NH₄CN (neben sehr kleinen Anteilen von NH₄OCN) mit Aceton behandelt, in dem [Mn(CO)₃(NH₃)₃]Cl gut löslich ist. Dieses wird analytisch und IR-spektroskopisch identifiziert⁸.

(b). 235 mg (0.31 mMol) Mn(CO)₃(PPh₃)₂(CONH₂) und 30 mg (0.60 mMol) NH₄Cl werden in 10 ml flüss. NH₃ 24 Stdn. bei 120° umgesetzt, wobei 0.6 Mol CO/Mol Mn(CO)₃(PPh₃)₂(CONH₂) freigesetzt werden (theor. 1 Mol). Die Aufarbeitung erfolgt wie unter III (a) beschrieben; zur vollständigen Abtrennung vom gleichzeitig entstandenen, in Aceton ebenfalls löslichen PPh₃ empfiehlt sich, das [Mn(CO)₃(NH₃)₃]Cl mit Kalignost als [Mn(CO)₃(NH₃)₃]BPh₄ auszufällen, das wiederum an Hand des IR-Spektrums⁸ identifiziert wird.

IV. Umsetzung von Mn(CO)₄(NH₃)(CONH₂) und Mn(CO)₃(PPh₃)₂(CONH₂) mit Chlorwasserstoff

Diese Umsetzungen erfolgen durch ein- bis zweistündiges Einleiten von trockenem HCl in eine benzolische Suspension der betreffenden Carbonylverbindungen bei Raumtemperatur.

(a). Mn(CO)₄(NH₃)(CONH₂). Einwaage: 320.89 mg (1.406 mMol) Mn(CO)₄(NH₃)(CONH₂). Nach beendetem Versuch wird das entstandene Gemisch von [Mn(CO)₅(NH₃)]Cl und NH₄Cl mit Aceton extrahiert, wobei NH₄Cl ungelöst zurückbleibt. Ausbeute 92.6%. (Gef.: C, 24.51; H, 1.32; Cl, 14.26; Mn, 21.93; N, 5.40; C₅H₃ClMnNO₅ ber.: C, 24.26; H, 1.22; Cl, 14.32; Mn, 22.20; N, 5.66%; Mol.-Gew., 247.47.)

(b). Mn(CO)₃(PPh₃)₂(CONH₂). Einwaage: 280.30 mg (0.4 mMol) Mn(CO)₃(PPh₃)₂(CONH₂). Die Trennung von [Mn(CO)₄(PPh₃)₂]Cl und NH₄Cl erfolgt mit H₂O, in welchem der Carbonylkomplex schwerlöslich ist. Die Identifizierung des *trans*-[Mn(CO)₄(PPh₃)₂]Cl erfolgt analytisch und IR-spektroskopisch¹¹. Ausbeute 93.2%. (Gef.: C, 65.70; H, 4.40; Mn, 7.81. C₄₀H₃₀ClMnO₄P₂ ber.: C, 66.03; H, 4.12; Mn, 7.56%; Mol.-Gew., 727.03.)

LITERATUR

- 1 H. BEHRENS, E. LINDNER UND P. PÄSSLER, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 365 (1969) 137.
- 2 H. BEHRENS, H. KROHBERGER, R. J. LAMPE, J. LANGER, D. MAERTENS, P. PÄSSLER, *Proc. XIIIth Int. Conf. Coord. Chem.*, Cracow-Zakopane, Polen, 1970, II. S. 339.
- 3 R. J. ANGELICI, *Chem. Commun.*, (1965) 486.
- 4 D. M. CHIPMAN UND R. A. JACOBSON, *Inorg. Chim. Acta*, 1 (1967) 393.
- 5 R. J. ANGELICI UND D. L. DENTON, *Inorg. Chim. Acta*, 2 (1968) 3.
- 6 R. J. ANGELICI UND A. E. KRUSE, *J. Organometal. Chem.*, 22 (1970) 461.
- 7 W. HIEBER UND W. SCHROPP, *Z. Naturforsch. B*, 15 (1960) 271.
- 8 H. BEHRENS, E. RUYTER UND H. WAKAMATSU, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 349 (1967) 241.
- 9 H. BEHRENS UND D. HERRMANN, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 351 (1967) 225; W. BECK, H. WERNER, H. ENGELMANN UND H. S. SMEDAL, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 2143.
- 10 H. BEHRENS UND W. METZGER, unveröffentlichte Versuche.
- 11 T. KRUCK UND M. NOACK, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 1693.
- 12 H. BEHRENS UND J. VOGL, *Chem. Ber.*, 96 (1963) 2220.