

ZUR KENNTNIS DER CHEMIE DER METALLCARBONYLE UND DER CYANO-KOMPLEXE IN FLÜSSIGEM AMMONIAK

XL *. ÜBER DIE REAKTION KATIONISCHER CYCLOPENTADIENYL-CARBONYL-NITROSYL-KOMPLEXE DES MANGANS UND RHENIUMS MIT FLÜSSIGEM AMMONIAK

HELMUT BEHRENS *, GÜNTER LANDGRAF, PETER MERBACH und MATTHIAS MOLL

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg (B.R.D.)

(Eingegangen den 1. August 1979)

Summary

The reactions of the cationic complexes $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{NO}]^+$, $[\text{MeCpMn}(\text{CO})_2\text{NO}]^+$ ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$, $\text{MeCp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$), $[\text{CpRe}(\text{CO})_2\text{NO}]^+$, $[\text{CpMn}(\text{CO})(\text{L})\text{NO}]^+$ ($\text{L} = \text{PPh}_3$, PEt_2Ph , AsPh_3 , CNMe , CNEt), $\{[\text{CpMn}(\text{CO})\text{NO}]_2\text{Me}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PMe}_2\}^{2+}$ and $\{[\text{CpMn}(\text{CO})\text{NO}]_2\text{Ph}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PPh}_2\}^{2+}$ with liquid NH_3 yield the neutral carbamoyl complexes $\text{CpMn}(\text{CO})(\text{NO})\text{CONH}_2$, $\text{MeCpMn}(\text{CO})(\text{NO})\text{CONH}_2$, $\text{CpRe}(\text{CO})(\text{NO})\text{CONH}_2$, $\text{CpMn}(\text{L})(\text{NO})\text{CONH}_2$ ($\text{L} = \text{PPh}_3$, PEt_2Ph , AsPh_3 , CNMe , CNEt), $[\text{CpMn}(\text{NO})\text{CONH}_2]_2\text{Me}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PMe}_2$ and $[\text{CpMn}(\text{NO})\text{CONH}_2]_2\text{Ph}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PPh}_2$. Properties and reactions of these new compounds are described.

Zusammenfassung

Bei den Umsetzungen der Kationen $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{NO}]^+$, $[\text{MeCpMn}(\text{CO})_2\text{NO}]^+$ ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$, $\text{MeCp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$), $[\text{CpRe}(\text{CO})_2\text{NO}]^+$, $[\text{CpMn}(\text{CO})(\text{L})\text{NO}]^+$ ($\text{L} = \text{PPh}_3$, PEt_2Ph , AsPh_3 , CNMe , CNEt), $\{[\text{CpMn}(\text{CO})\text{NO}]_2\text{Me}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PMe}_2\}^{2+}$ und $\{[\text{CpMn}(\text{CO})\text{NO}]_2\text{Ph}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PPh}_2\}^{2+}$ mit flüssigem NH_3 bilden sich die neutralen Carbamoylkomplexe $\text{CpMn}(\text{CO})(\text{NO})\text{CONH}_2$, $\text{MeCpMn}(\text{CO})(\text{NO})\text{CONH}_2$, $\text{CpRe}(\text{CO})(\text{NO})\text{CONH}_2$, $\text{CpMn}(\text{L})(\text{NO})\text{CONH}_2$ ($\text{L} = \text{PPh}_3$, PEt_2Ph , AsPh_3 , CNMe , CNEt), $[\text{CpMn}(\text{NO})\text{CONH}_2]_2\text{Me}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PMe}_2$ und $[\text{CpMn}(\text{NO})\text{CONH}_2]_2\text{Ph}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PPh}_2$. Eigenschaften und Reaktionen dieser neuen Verbindungen werden beschrieben.

* Für XXXIX. Mitteilung siehe Ref. 1.

TABELLE 1

CHARAKTERISTISCHE IR- UND ¹H-NMR-DATEN VON [CpMn(CO)(L)NO]PF₆ (Cp = η⁵-C₅H₅; L = PEt₂Ph, PEt₃, CNMe, CNEt) UND {[CpMn(CO)NO]₂(Me₂P)₂C₂H₄}(PF₆)₂. WELLENZAHLEN IN cm⁻¹ (Chemische Verschiebungen in ppm rel. TMS (δ), Kopplungskonstanten in Hz)

Verbindung	IR-Spektren			¹ H-NMR-Spektren							Solvens
	ν(CN)	ν(CO)	ν(NO)	Solvens	Cp	CH ₃	CH ₂	Ph			
[CpMn(CO)(PEt ₂ Ph)NO]PF ₆	2030sst	1792sst	CH ₂ Cl ₂	5.42 (D, 5 H) J(PH) 1.8	1.13 (M, 6 H)	2.37 (M, 4 H)	7.75 (D, 5 H) J(PH) 5.7		CDCl ₃		
[CpMn(CO)(PEt ₃)NO]PF ₆	2028sst	1792sst	CH ₂ Cl ₂	6.09 (D, 5 H) J(PH) 2.1	1.24 (M, 9 H)	2.25 (M, 6 H)			Aceton-d ₆		
[CpMn(CO)(CNMe)NO]PF ₆	2242st	2070sst	MeOH	5.89 (S, 5 H)	3.71 (S, 3 H)				Aceton-d ₆		
[CpMn(CO)(CNEt)NO]PF ₆	2230st	2059sst	THF	6.18 (S, 5 H)	1.45 (T, 3 H)	4.12 (Q, 2 H)			Aceton-d ₆		
{[CpMn(CO)NO] ₂ (Me ₂ P) ₂ -C ₂ H ₄ }(PF ₆) ₂	2038sst	1797sst	MeCN	5.71	1.89 ^a				CD ₃ CN		

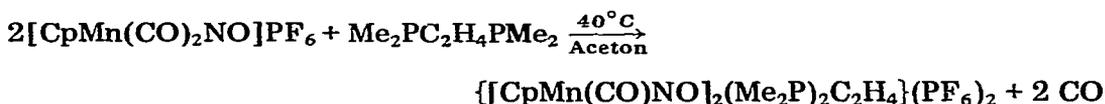
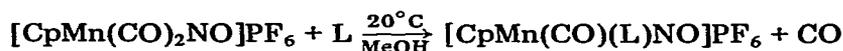
^a Durch das Solvens teilweise überlagert.

Einleitung

In verschiedenen Arbeiten konnten wir zeigen, dass sich sowohl die Halogenocarbonyle der 7. Nebengruppe $M(\text{CO})_5\text{X}$ ($M = \text{Mn, Re}$; $\text{X} = \text{Cl, Br}$) [2,3] als auch verschiedene kationische Carbonylkomplexe des Mangans und Rheniums mit flüssigem NH_3 zu Carbamoyl-carbonyl-Derivaten umsetzen, für die der Carbonsäureamid-Ligand CONH_2 charakteristisch ist [4]. Vor kurzem konnten wir auch über die Röntgenstruktur des Carbamoyl-nitrosyl-Komplexes $\text{CpMn}(\text{CO})(\text{NO})\text{CONH}_2$ ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) berichten, den wir aus $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{NO}]\text{PF}_6$ und flüssigem NH_3 dargestellt hatten [5]. In den folgenden Untersuchungen soll nun das Verhalten weiterer, bereits bekannter und neuer kationischer Cyclopentadienyl-carbonyl-Komplexe des Mn und Re im Ammonosystem beschrieben werden.

I. Darstellung neuer kationischer Cyclopentadienyl-carbonyl-nitrosyl-Komplexe des Mangans

In Übereinstimmung mit den von King [6] und Brunner [7] beschriebenen Versuchen erhält man die orangeroten, in polaren Solvenzien sehr gut löslichen, phosphansubstituierten Derivate $[\text{CpMn}(\text{CO})(\text{L})\text{NO}]\text{PF}_6$ ($\text{L} = \text{PEt}_2\text{Ph, PEt}_3$) und $\{[\text{CpMn}(\text{CO})\text{NO}]_2(\text{Me}_2\text{P})_2\text{C}_2\text{H}_4\}(\text{PF}_6)_2$ bei der Umsetzung von $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{NO}]\text{PF}_6$ mit den jeweiligen Phosphanen:



Die entsprechenden äusserst stabilen, ebenfalls orangefarbenen und in polaren Solventien löslichen isonitrilsubstituierten Kationen $[\text{CpMn}(\text{CO})(\text{CNR})\text{NO}]^+$ ($\text{R} = \text{Me, Et}$) stellt man am besten durch Umsetzung von $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{CNR}$ mit NOPF_6 dar:



($\text{R} = \text{Me, Et}$)

Die hierfür erforderlichen, ebenfalls in der Literatur noch nicht beschriebenen Isonitrilkomplexe $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{CNR}$ ($\text{R} = \text{Me, Et}$) bilden sich bei der Alkylierung von $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{CN}]^-$ mit $[\text{R}_3\text{O}]\text{BF}_4$ in Hexan. In Tab. 1. sind die wichtigsten IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Daten der neuen kationischen Carbonyl-nitrosyl-Komplexe zusammengefasst.

II. Darstellung von Cyclopentadienyl-nitrosyl-carbamoyl-Komplexen des Mangans und Rheniums

In Analogie zur Synthese des $\text{CpMn}(\text{CO})(\text{NO})\text{CONH}_2$ gemäss [5]:



lassen sich auch verschiedene einkernige phosphan- und isonitrilsubstituierte Derivate dieses Carbamoyl-Komplexes darstellen. Darüber hinaus ist es möglich, auch den entsprechenden Rheniumkomplex $\text{CpRe}(\text{CO})(\text{NO})\text{CONH}_2$ sowie zweikernige diphosphanverbrückte Carbamoyl-nitrosyl-Verbindungen zu erhalten. Die hierfür erforderlichen, bereits bekannten und von uns erstmals dargestellten kationischen Cyclopentadienyl-carbonyl-nitrosyl-Kationen sind zusammen mit den daraus resultierenden neuen Carbamoylkomplexen aus Tab. 2 ersichtlich.

Infolge ihrer Schwerlöslichkeit in flüssigem NH_3 bei -60°C können diese quantitativ vom gleichzeitig entstandenen, leicht löslichen NH_4PF_6 abgetrennt und als analysenreine, feinkristalline Festsubstanzen isoliert werden.

Im Falle des PEt_3 -Derivates lässt sich allerdings kein entsprechender Carbamoylkomplex isolieren, da beim Abdampfen des flüssigen NH_3 die kationische Ausgangsverbindung zurückgebildet wird.

Bemerkenswert erscheint, dass sich bei der Reaktion von $[\text{CpMn}(\text{CO})(\text{CNR})\text{NO}]\text{PF}_6$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) mit flüssigem NH_3 quantitativ $\text{CpMn}(\text{CNR})(\text{NO})\text{CONH}_2$ bildet, nachdem Angelici zeigen konnte, dass bei den Reaktionen von kationischen Carbonyl-isonitril-Komplexen des Mangans [8] und des Eisens [9] mit primären Aminen nicht nur ein nukleophiler Angriff am CO-Liganden, sondern auch am C-Atom des koordinierten Isonitrils erfolgt.

Sämtliche ein- und zweikernigen Cyclopentadienyl-nitrosyl-carbamoyl-Komplexe (Tab. 2) sind in polaren Solvenzien gut löslich, die phosphan- und arsan-substituierten Derivate zeigen eine mässige Löslichkeit in Benzol. Sämtliche neuen Nitrosyl-carbamoyl-Komplexe erweisen sich als wesentlich stabiler als alle bisher von uns dargestellten Carbamoyl-Komplexe ohne NO-Liganden.

Massenspektren

Abgesehen von $\text{RC}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})\text{CONH}_2$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$) wird für sämtliche Carbamoylkomplexe das jeweilige Molekülion registriert. Dies ist insbesondere

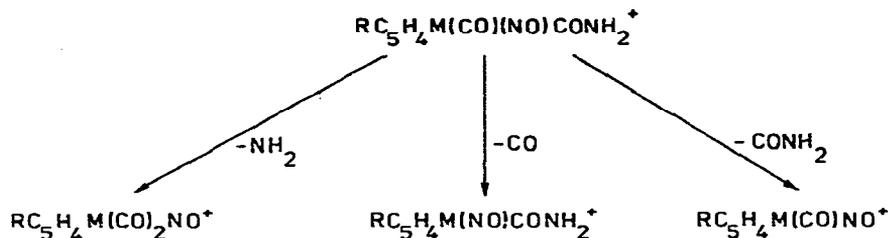
TABELLE 2

NEUE NITROSYL-CARBAMOYL-KOMPLEXE DES Mn UND Re SOWIE DEREN KATIONISCHE AUSGANGSVERBINDUNGEN. FARBEN UND ZERSETZUNGSPUNKTE DER CARBAMOYL-VERBINDUNGEN

Kationische Ausgangsverbindungen	Carbamoylkomplexe	Farbe	Zersetzungspunkt ($^\circ\text{C}$)
$[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{NO}]\text{PF}_6$	$\text{CpMn}(\text{CO})(\text{NO})\text{CONH}_2$	dunkelrot	90–92
$[\text{MeCpMn}(\text{CO})_2\text{NO}]\text{PF}_6$	$\text{MeCpMn}(\text{CO})(\text{NO})\text{CONH}_2$	dunkelrot	62
$[\text{CpRe}(\text{CO})_2\text{NO}]\text{PF}_6$	$\text{CpRe}(\text{CO})(\text{NO})\text{CONH}_2$	gelb	126
$[\text{CpMn}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{NO}]\text{PF}_6$	$\text{CpMn}(\text{PPh}_3)(\text{NO})\text{CONH}_2$	dunkelrot	70–73
$[\text{CpMn}(\text{CO})(\text{PEt}_2\text{Ph})\text{NO}]\text{PF}_6$	$\text{CpMn}(\text{PEt}_2\text{Ph})(\text{NO})\text{CONH}_2$	dunkelrot	90–92
$[\text{CpMn}(\text{CO})(\text{PEt}_3)\text{NO}]\text{PF}_6$	nicht isolierbar		
$[\text{CpMn}(\text{CO})(\text{AsPh}_3)\text{NO}]\text{PF}_6$	$\text{CpMn}(\text{AsPh}_3)(\text{NO})\text{CONH}_2$	lila	30
$[\text{CpMn}(\text{CO})(\text{CNMe})\text{NO}]\text{PF}_6$	$\text{CpMn}(\text{CNMe})(\text{NO})\text{CONH}_2$	dunkelrot	65–68
$[\text{CpMn}(\text{CO})(\text{CNEt})\text{NO}]\text{PF}_6$	$\text{CpMn}(\text{CNEt})(\text{NO})\text{CONH}_2$	dunkelrot	106–108
$\{[\text{CpMn}(\text{CO})\text{NO}]_2(\text{Me}_2\text{P})_2\text{C}_2\text{H}_4\}(\text{PF}_6)_2$	$[\text{CpMn}(\text{NO})\text{CONH}_2]_2(\text{Me}_2\text{P})_2\text{C}_2\text{H}_4$	rotbraun	122
$[\text{CpMn}(\text{CO})\text{NO}]_2(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}_2\text{H}_4(\text{PF}_6)_2$	$[\text{CpMn}(\text{NO})\text{CONH}_2]_2(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}_2\text{H}_4$	dunkelrot	170–173

für die phosphansubstituierte Verbindung $C_5H_5Mn(PEt_2Ph)(NO)CONH_2$ von Bedeutung, da sie sich bereits bei niedriger Einlasstemperatur rasch unkontrolliert zersetzt und somit keine weiteren massenspektroskopischen Aussagen zulässt.

Die Massenspektren von $RC_5H_4Mn(CO)(NO)CONH_2$ ($R = H, CH_3$) und $C_5H_5Re(CO)(NO)CONH_2$ zeigen drei gemeinsame primäre Abbauprozesse (Schema 1),

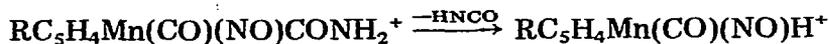


(M = Mn, Re; R = H, Me)

SCHEMA 1. Primäre Abbauschritte in den Massenspektren von $RC_5H_4M(CO)(NO)CONH_2$ (M = Mn, Re; R = H, Me).

wobei sich die durch CO-Eliminierung entstehenden Fragmente $RC_5H_4M(NO)CONH_2^+$ durch ihre hohe relative Intensität auszeichnen (Tab. 3).

Während bei den Manganverbindungen ein vierter Primärschritt unter Abspaltung von HNCO gemäss:

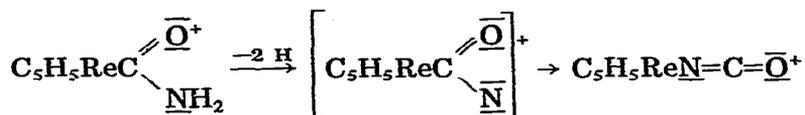


hervorzuheben ist, ist beim Rheniumkomplex $C_5H_5Re(CO)(NO)CONH_2$ die H-Eliminierung von Bedeutung:

TABELLE 3

CHARAKTERISTISCHE FRAGMENTE IN DEN MASSENSPEKTREN VON $C_5H_5Mn(CO)(NO)CONH_2$, $MeC_5H_4Mn(CO)(NO)CONH_2$ UND $C_5H_5Re(CO)(NO)CONH_2$

Ion	Relative Intensität für		
	M = Mn R = H	M = Mn R = Me	M = Re R = H
$RC_5H_4M(CO)(NO)CONH_2^+$	—	—	12.3
$RC_5H_4M(NO)CONH_2^+$	22.1	26.3	100.0
$RC_5H_4M(CO)(NO)(CO)^+$	0.8	1.4	5.8
$RC_5H_4M(CO)(NO)H^+$	0.7	8.1	—
$RC_5H_4M(CO)(NO)^+$	1.0	3.5	21.3
$RC_5H_4M(CO)NH_2^+$	24.7	21.0	32.8
$RC_5H_4M(NO)NH_2^+$	0.9	2.2	41.0
$RC_5H_4MnCO^+$	—	—	4.8
$RC_5H_4M(NO)H^+$	3.1	45.8	—
$RC_5H_4M(NO)^+$	6.0	7.1	23.8
$RC_5H_4M(CO)^+$	0.7	2.0	18.4
$RC_5H_4MnNH_2^+$	38.9	17.6	60.7
$RC_5H_4M^+$	100.0	100.0	16.9



Beide Abbaureaktionen bestätigen frühere massenspektroskopische Ergebnisse an ähnlichen Verbindungen [4].

Den beiden isonitrilsubstituierten Carbamoylkomplexen $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CNR})(\text{NO})\text{CONH}_2$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) sind lediglich zwei Primärschritte gemeinsam, nämlich die Abspaltung von CNR und CONH_2 (Tab. 4). Während im Falle von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CNET})(\text{NO})\text{CONH}_2$ zusätzlich die Eliminierung von NO zu $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CNET})\text{CONH}_2^+$ beobachtet wird, kann die Abspaltung von NH_2 aus dem Molekülion in beiden Fällen nicht registriert werden.

Die durch den primären Abbau entstehenden Fragmente sämtlicher Verbindungen unterliegen allen denkbaren Abbauprozessen, die durch sukzessive Eliminierung der an der jeweiligen $\text{RC}_5\text{H}_4\text{Mn}$ - bzw. $\text{C}_5\text{H}_5\text{Re}$ -Einheit verbliebenen Liganden zu $\text{RC}_5\text{H}_4\text{Mn}^+$ bzw. $\text{C}_5\text{H}_5\text{Re}^+$ führen.

IR-Spektren

Sämtlichen IR-Spektren der neuen ein- und zweikernigen Nitrosyl-carbamoyl-Komplexe sind die charakteristischen Absorptionen der NO - bzw. CONH_2 -Liganden gemeinsam. Während die Derivate mit Phosphan- bzw. Arsan-Liganden im Bereich von $2200\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ ausser den erwähnten Absorptionen keine weiteren Banden aufweisen, zeigen diejenigen mit CO - und CNR -Liganden ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) je eine weitere intensive Bande, die der $\nu(\text{CO})$ - bzw. $\nu(\text{CN})$ -Valenzschwingung zuzuordnen ist. Die einzelnen Absorptionen und deren Zuordnung sind aus Tab. 5 ersichtlich.

Bemerkenswert erscheint, dass die $\nu(\text{NH})$ -Schwingungen der CONH_2 -Gruppe in den Festkörperspektren der Komplexe jeweils Anlass zu drei Banden geben. Die CONH_2 -Gruppierung sollte nämlich in diesem Bereich nur 2 Absorptionen

TABELLE 4

CHARAKTERISTISCHE FRAGMENTE IN DEN MASSENSPEKTREN VON $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CNR})(\text{NO})\text{CONH}_2$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$)

Ion	Relative Intensität für	
	R = Me	R = Et
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CNR})(\text{NO})\text{CONH}_2^+$	15.7	16.4
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{NO})\text{CONH}_2^+$	28.9	30.8
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CNR})\text{NO}^+$	4.5	9.6
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CNR})\text{CONH}_2^+$	—	1.2
$\text{C}_5\text{H}_5\text{MnCONH}_2^+$	16.9	17.6
$\text{C}_5\text{H}_5\text{MnCNR}^+$	36.1	52.0
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})^+$	—	2.9
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{NO})^+$	5.6	1.1
$\text{C}_5\text{H}_5\text{MnNH}_2^+$	31.4	32.8
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}^+$	100.0	100.0

zeigen [$\nu(\text{NH})_{\text{as}} + \nu(\text{NH})_{\text{s}}$]. Nachdem jedoch die Röntgenstrukturanalyse am $\text{CpMn}(\text{CO})(\text{NO})\text{CONH}_2$ [5] ergeben hat, dass im Festzustand zwei Komplexeinheiten durch Wasserstoffbrückenbindungen assoziiert sind (Fig. 1), tritt eine zusätzliche, langwellig verschobene Bande auf. Ähnliche Effekte wurden bereits früher bei anderen Carbamoylkomplexen postuliert [4,10]. Ferner ist Fermiresonanz zwischen den $\nu(\text{NH}_2)$ -Valenzschwingungen und den Obertönen der Banden bei $1612\text{--}1535\text{ cm}^{-1}$ nicht auszuschliessen.

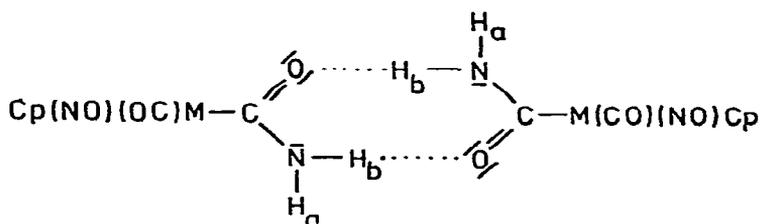
Die in den Festkörperspektren einiger Carbamoylkomplexe zusätzlich auftretenden $\nu(\text{CO})$ - und $\nu(\text{NO})$ -Absorptionen sind einerseits auf Zersetzung bei der Probenpräparation unter Bildung anderer CO-haltiger Produkte, andererseits aber auch auf Festkörpereffekte zurückzuführen.

Durch die IR-Spektren werden sämtliche in Tab. 5 aufgeführten Verbindungen eindeutig als Nitrosyl-carbamoyl-Komplexe identifiziert. Weiterhin beobachtet man die charakteristischen Absorptionen der zusätzlichen CO-, CNR-, Phosphan- bzw. Arsan-liganden sowie des Cp-Ringsystems, wobei allerdings die Banden der P-, As- und Cp-Liganden nicht in Tab. 5 aufgeführt sind.

$^1\text{H-NMR}$ -Spektren

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren, die in Tab. 6 zusammengefasst sind, weisen die neuen Verbindungen ebenfalls eindeutig als Carbamoylkomplexe aus. So beobachtet man bei den einkernigen Derivaten bei Temperaturen über -10°C jeweils ein sehr breites Signal zwischen 5–7 ppm rel. TMS, das eine temperaturabhängige chemische Verschiebung zeigt; sie ist ebenso wie die grosse Linienbreite (30–40 Hz) für die CONH_2 -Gruppe typisch. Bei den Komplexen $\text{CpM}(\text{CO})(\text{NO})\text{CONH}_2$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$) und $\text{MeCpMn}(\text{CO})(\text{NO})\text{CONH}_2$ findet man darüber hinaus für die NH_2 -Gruppe ein temperaturabhängiges Signalmuster. Bei Abkühlung auf -30 bis -50°C beobachtet man nämlich das Auftreten eines zusätzlichen Signals bei tieferem Feld, was vermutlich durch den Einfluss der verstärkten Assoziation bei tiefer Temperatur im Sinne des Assoziationsschemas (Fig. 1) erklärt werden kann. Im assoziierten Zustand zweier Komplexeinheiten zeigt nämlich H_a eine chemische Verschiebung, die der im nicht assoziierten Zustand sehr ähnlich ist, während H_b die für Wasserstoffbrücken typische Tieffeldverschiebung aufweist [11,12].

Bei den übrigen Komplexen tritt selbst bis -50°C keine Aufspaltung des



($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$)

Fig. 1. Dimerisierung von $\text{CpM}(\text{CO})(\text{NO})\text{CONH}_2$.

TABELLE 5

CHARAKTERISTISCHE ABSORPTIONEN (cm^{-1}) IN DEN IR-SPEKTRUMEN VON $\text{CpM}(\text{CO})(\text{NO})\text{CONH}_2$ ($M = \text{Mn, Re}$), $\text{MeCpMn}(\text{CO})(\text{NO})\text{CONH}_2$, $\text{CpMn}(\text{L})(\text{NC})\text{CONH}_2$ ($L = \text{PPh}_3, \text{PEt}_2\text{Ph, CNMe, CNEt}$), $[\text{CpMn}(\text{NO})\text{CONH}_2]_2$ ($M\text{Et}_2\text{P}$), C_2H_4 UND $[\text{CpMn}(\text{NO})\text{CONH}_2]_2$ (Ph_2P), C_2H_4

Verbindung	Phase	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{NO})$	$\nu(\text{C=O})$ + $\nu(\text{C=ON} \leftarrow)$ + $\delta(\text{NH}_2)$	$\rho(\text{NH}_2)$	$\gamma(\text{NH}_2)$
$\text{CpMn}(\text{CO})(\text{NO})\text{CONH}_2$ [5]	fest/KBr	3495s-m		200sst	1757sst	1606st	1234m	1097m
		3432s		1981st	1736(Sch)	1571st		
		3248s-m		1970sst 1928s	1728sst	1560(Sch)		
$\text{MeCpMn}(\text{CO})(\text{NO})\text{CONH}_2$	Lsg./ CH_2Cl_2			2008sst	1750sst	1601st 1568m		
				2009sst	1768st	1608m-st	1250m	1098s
				1938sst	1728sst	1578m 1560m-st	1228m	
$\text{CpRe}(\text{CO})(\text{NO})\text{CONH}_2$	fest/KBr	3490m		2004sst	1743sst	1596st 1565m		
		3358s		1977sst	1710(Sch)	1612st	1268m	1109m
		3260s		1959st 1948st 1906(Sch)	1700(Sch) 1686sst	1560(Sch) 1554st	1250m	
$\text{CpMn}(\text{PPh}_3)(\text{NO})\text{CONH}_2$	Lsg./ CH_2Cl_2			1991sst	1712sst	1589st 1569m		
					1686sst	1600(Sch) 1572m-st	1208m	1090m
$\text{CpMn}(\text{PEt}_2\text{Ph})(\text{NO})\text{CONH}_2$	Lsg./ CH_2Cl_2				1692sst	1575st 1546m		
					1728s-m	1606m	1210m	1084m
					1688st 1680sst	1591m 1556st		

CpMn(ArPb ₃ (NO)CONH ₂)	Lsg./CH ₂ Cl ₂	1577st	1692sst	1577st	1077p-m
		1544st		1544st	
		1581(Sch)	1204m	1581(Sch)	
CpMn(CNMe)(NO)CONH ₂	fest/KBr	3496ss	1678sst	1569st	1084m
		3345ss		1548st	
		3240ss			
CpMn(CNMe)(NO)CONH ₂	Lsg./CH ₂ Cl ₂	1575st	1600sst	1575st	
		1549m-st		1549m-st	
		1604st	1705sst	1680(Sch)	1215m
CpMn(CNMe)(NO)CONH ₂	fest/KBr	(2010m) ^a		1543st	1084m
		(1982s) ^a			
		(1917s) ^a			
CpMn(CNEt)(NO)CONH ₂	Lsg./CH ₂ Cl ₂	2176sst	1715sst	1584st	
				1656m	
CpMn(CNEt)(NO)CONH ₂	fest/KBr	3485s-m	1703sst	1602st	1080s-m
		3375s		1545st	
		3244s			
[CpMn(NO)CONH ₂] ₂ (Me ₂ P) ₂ C ₂ H ₄	Lsg./CH ₂ Cl ₂	2160sst	1712sst	1581st	
				1552m	
[CpMn(NO)CONH ₂] ₂ (Ph ₂ P) ₂ C ₂ H ₄	fest/KBr	3490s	1672sst	1600m-st	1089s
		3340ss		1570m-st	
		3242s		1542st	
[CpMn(NO)CONH ₂] ₂ (Ph ₂ P) ₂ C ₂ H ₄	Lsg./CH ₂ Cl ₂	1690sst	1690sst	1572st	
				1541st	
[CpMn(NO)CONH ₂] ₂ (Ph ₂ P) ₂ C ₂ H ₄	fest/KBr	3480ss	1692sst	1570st	1091s
		3386ss		1540st	
		3244ss			
[CpMn(NO)CONH ₂] ₂ (Ph ₂ P) ₂ C ₂ H ₄	Lsg./CH ₂ Cl ₂	1689sst	1689sst	1573st	
				1545st	

^a Rasche Zersetzung.

TABELLE 6

¹H-NMR-SPEKTREN VON CpM(CO)(NO)CONH₂ (M = Mn, Re), MeCpMn(CO)(NO)CONH₂, CpMn(L)(NO)CONH₂ (L = PPh₃, PEt₂Ph, ONMe, CNEt₃), [CpMn(NO)CONH₂]₂(Me₂P)₂C₂H₄ UND [CpMn(NO)CONH₂]₂(Ph₂P)₂C₂H₄ (Chemische Verschiebungen in ppm rel. TMS (δ), Lsg. CDCl₃)

Verbindung	Cp/MeCp	Ph	CH ₃	CH ₂	CONH ₂	Temp. (°C)
CpMn(CO)(NO)CONH ₂	5.42 (S, 5 H)	—	—	—	6.93/5.92 (2 H)	-50
	5.40 (S, 5 H)	—	—	—	6.61/5.86 (2 H)	-30
MeCpMn(CO)(NO)CONH ₂	5.38 (S, 5 H)	—	—	—	5.75 (2 H)	-10
	5.15 (S, 4 H)/2.03 (S, 3 H)	—	—	—	6.40/5.76 (2 H)	-50
	5.17 (S, 4 H)/2.03 (S, 3 H)	—	—	—	6.24/5.75 (2 H)	-30
	5.15 (S, 4 H)/2.01 (S, 3 H)	—	—	—	5.69 (2 H)	0
CpRe(CO)(NO)CONH ₂	5.92 (S, 5 H)	—	—	—	6.19/5.70 (2 H)	-50
	5.88 (S, 5 H)	—	—	—	6.07/5.64 (2 H)	-30
CpMn(PPh ₃)(NO)CONH ₂	5.87 (S, 5 H)	—	—	—	5.65 (2 H)	+20
	4.84 (D, 5 H)	7.55 (1.6 H)	—	—	5.48 (2 H)	-10
CpMn(PEt ₂ Ph)(NO)CONH ₂	4.87 (D, 5 H)	7.58 (1.6 H)	—	—	5.59 (2 H)	-50
	4.82 (D, 5 H)	7.65 (D, 5 H)	1.10 (M, 6 H)	2.14 (M, 4 H)	5.84 (2 H)	-10
CpMn(CNMe)(NO)CONH ₂	4.84 (D, 5 H)	7.66 (D, 5 H)	1.08 (M, 6 H)	2.14 (M, 4 H)	5.96 (2 H)	-50
	5.13 (S, 5 H)	—	3.63 (S, 3 H)	—	5.80 (2 H)	-10
CpMn(CNEt ₃)(NO)CONH ₂	5.16 (S, 5 H)	—	3.67 (S, 3 H)	—	5.94 (2 H)	-40
	5.14 (S, 5 H)	—	1.45 (T, 3 H)	3.89 (Q, 2 H)	5.80 (2 H)	-10
[CpMn(NO)CONH ₂] ₂ (Me ₂ P) ₂ C ₂ H ₄	5.15 (S, 5 H)	—	1.45 (T, 3 H)	3.89 (Q, 2 H)	5.88 (2 H)	-40
	5.00 (10 H)	—	1.59 (1.2 H)	1.98 (4 H)	5.76 (4 H)	-10
[CpMn(NO)CONH ₂] ₂ (Ph ₂ P) ₂ C ₂ H ₄	5.01 (10 H)	—	1.62 (1.2 H)	1.98 (4 H)	5.83 (4 H)	-30
	4.80/4.68 (10 H)	7.50 (20 H)	—	2.60 (M, 4 H)	5.82/5.62 (4 H)	+20
[CpMn(NO)CONH ₂] ₂ (Ph ₂ P) ₂ C ₂ H ₄	4.80/4.66 (10 H)	7.50 (20 H)	—	2.58 (M, 4 H)	5.92/5.67 (4 H)	-10
	4.90/4.76 (10 H)	7.49 (20 H)	—	2.62 (M, 4 H)	6.37/6.02/5.81 (4 H)	-50

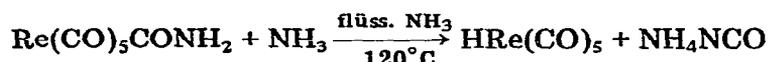
NH-Signals auf, da die grösseren Phosphan- bzw. Isonitrilliganden eine Assoziation erschweren. Lediglich im Falle des diphosphanverbrückten, zweikernigen $[\text{CpMn}(\text{NO})\text{CONH}_2]_2(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}_2\text{H}_4$ findet man bereits bei Raumtemperatur zwei breite Signale für die NH-Protonen. Dies ist aber vermutlich nicht auf eine intra- bzw. intermolekulare Wechselwirkung zweier CONH_2 -Gruppen zurückzuführen, sondern auf eine bestimmte Konformation des Moleküls, bei der zwei magnetisch nicht äquivalente CONH_2 -Reste vorliegen. Diese Annahme wird einerseits durch das gleichzeitige Auftreten von zwei Singulets für die Cp-Protonen und andererseits durch das Tieftemperaturspektrum gestützt, da hier ein drittes Signal für die NH-Protonen beobachtet wird, dessen Tieffeldverschiebung auf eine Wasserstoffbrücke schliessen lässt.

Wegen der grossen Zersetzlichkeit von $\text{CpMn}(\text{AsPh}_3)(\text{NO})\text{CONH}_2$ konnte von dieser Verbindung kein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erhalten werden.

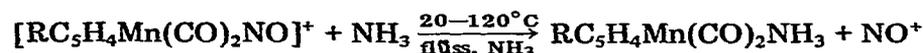
Die Aufnahme der ^{13}C -Spektren der Carbamoylkomplexe ist wegen der Quadrupolverbreiterung der Signale und der zum Teil selbst bei tiefen Temperaturen ungenügenden Beständigkeit der Proben in Lösung mit grossen Schwierigkeiten verbunden. Deshalb konnten nur bei $\text{CpMn}(\text{PPh}_3)(\text{NO})\text{CONH}_2$ und $[\text{CpMn}(\text{NO})\text{CONH}_2]_2(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}_2\text{H}_4$ auswertbare ^{13}C -Spektren erhalten werden. Diese zeigen in CD_2Cl_2 beim einkernigen Komplex drei Signalgruppen ($\delta(\text{CONH}_2)$: 225.7 ppm; $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$: 135.6/133.0/129.9/128.1 ppm; $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$: 93.0 ppm rel. TMS bei -36°C), während beim diphosphanverbrückten Derivat vier beobachtet werden ($\delta(\text{CONH}_2)$: 225.7 ppm; $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$: 130.6 ppm; $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$: 92.7 ppm; $\delta(\text{CH}_2)$: 25.9 ppm rel. TMS bei -52°C). Im Falle dieser beiden Verbindungen gelingt es eindeutig, die chemischen Verschiebungen der CONH_2 -Liganden zu bestimmen. Dies erscheint deshalb von Bedeutung, da bisher keine ^{13}C -Daten solcher Carbamoylkomplexe beschrieben sind. Darüber hinaus zeigt das Integrationsverhältnis der Ph-, Cp- und CH_2 -Signale die Brückenfunktion des ditertiären Phosphans.

III. Reaktionen der neuen Carbamoylkomplexe

Für Carbamoyl-Übergangsmetallkomplexe mit dem CONH_2 -Liganden ist es charakteristisch, dass diese in Analogie zum Hofmannschen Säureamidabbau bei höheren Temperaturen in flüssigem NH_3 in die entsprechenden Hydridokomplexe überführt werden [4,13]:



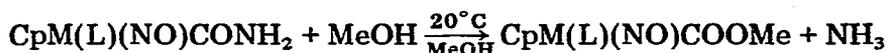
Bei den vorliegenden Nitrosyl-carbamoyl-Komplexen des Mn und Re werden dagegen selbst bis $+120^\circ\text{C}$ keine analogen Reaktionen beobachtet. Von Interesse ist hierbei, dass die beiden Kationkomplexe $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{NO}]\text{PF}_6$ und $[\text{MeCpMn}(\text{CO})_2\text{NO}]\text{PF}_6$ zwischen $20-120^\circ\text{C}$ in flüssigem NH_3 zu den beiden Substitutionsprodukten $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{NH}_3$ und $\text{MeCpMn}(\text{CO})_2\text{NH}_3$ reagieren, die sich anhand ihrer IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren identifizieren lassen:



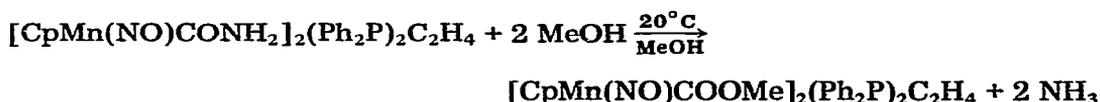
(R = H, Me)

Nachdem Angelici [14] Carbamoylkomplexe mit der CONHR-Gruppe reversibel in die entsprechenden Carboalkoxo-Verbindungen überführen konnte, wurden solche Veresterungen auch mit den neuen Nitrosyl-carbamoylderivaten durchgeführt.

So bilden sich mit Methanol in quantitativen Ausbeuten die entsprechenden COOMe-Derivate:



(L = CO, PPh₃, PEt₂Ph, CNEt für M = Mn; L = CO für M = Re)



Während die Carboalkoxokomplexe CpMn(CO)(NO)COOMe [15,16], CpRe(CO)(NO)COOMe [17] und CpMn(PPh₃)(NO)COOMe [18,19] bereits auf anderen Wegen dargestellt wurden, sind die Verbindungen CpMn(L)(NO)COOMe (L = PEt₂Ph, CNEt) sowie [CpMn(NO)COOMe]₂(Ph₂P)₂C₂H₄ bislang in der Literatur nicht beschrieben. In ihren Farben und in ihrem Löslichkeitsverhalten stimmen die analysenrein anfallenden Komplexe weitgehend mit den entsprechenden Carbamoylderivaten überein, wenn man vom CpMn(PEt₂Ph)(NO)COOMe absieht, das als tiefrotes Öl anfällt. Sämtliche Carboalkoxoverbindungen sind deutlich stabiler als die jeweiligen Carbamoylkomplexe.

Frühere Untersuchungen haben ergeben, dass sich auch Re(CO)₅CONH₂ mit MeOH bei Raumtemperatur unter Bildung von Re(CO)₅COOMe umsetzt; allerdings erfolgt selbst bei 120°C in flüssigem NH₃ keine Rückbildung des Carbamoylkomplexes [4]. Dagegen gelingt es, CpMn(CO)(NO)COOMe bei -40°C in flüssigem NH₃ wieder reversibel in die Carbamoylverbindung zu überführen, was sicherlich mit der Schwerlöslichkeit dieses Komplexes begründet werden kann.

TABELLE 7

CHARAKTERISTISCHE FRAGMENTE IM MASSENSPEKTRUM VON C₅H₅Mn(CNEt)(NO)COOMe

Ion	rel. Int.
C ₅ H ₅ Mn(CNEt)(NO)COOMe ⁺	42.6
C ₅ H ₅ Mn(CNEt)(NO)OMe ⁺	1.8
C ₅ H ₅ Mn(CNEt)COOMe ⁺	5.0
C ₅ H ₅ Mn(CNEt)(NO)CO ⁺	4.4
C ₅ H ₅ Mn(NO)COOMe ⁺	37.0
C ₅ H ₅ Mn(CNEt)OMe ⁺	16.6
C ₅ H ₅ Mn(CNEt)NO ⁺	15.5
C ₅ H ₅ Mn(NO)OMe ⁺	3.3
C ₅ H ₅ MnCOOMe ⁺	3.9
C ₅ H ₅ Mn(CN)NO ⁺	25.4
C ₅ H ₅ MnCNEt ⁺	87.3
C ₅ H ₅ MnOMe ⁺	64.7
C ₅ H ₅ MnNO ⁺	2.8
C ₅ H ₅ Mn ⁺	100.0

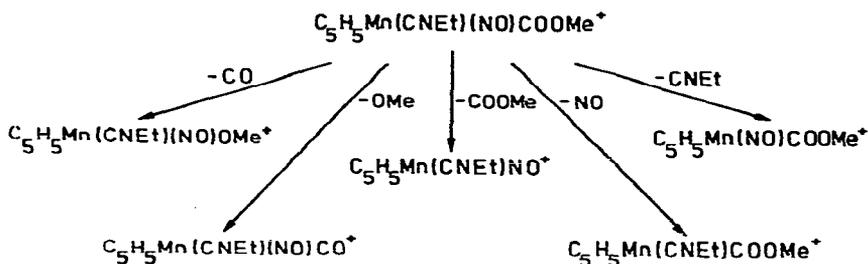
TABELLE 8

CHARAKTERISTISCHE IR- UND $^1\text{H-NMR}$ -DATEN VON CpMn(L)(NO)COOMe ($\text{L} = \text{PEt}_2\text{Ph}$, CNEt) UND $[\text{CpMn(NO)COOMe}]_2(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}_2\text{H}_4$. (Wellenzahlen in cm^{-1} , $\text{Leg.}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$; chemische Verschiebungen in ppm rel. TMS (δ), CDCl_3)

Verbindung	IR-Spektren			$^1\text{H-NMR}$ -Spektren					
	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{NO})$	$\nu(\text{C=O})$	Cp	Me	CH_2	Ph	COOMe	
$\text{CpMn}(\text{PEt}_2\text{Ph})(\text{NO})\text{COOMe}$		1717sst	1597sst	4,81 (S, 5 H)	1,12 (M, 4 H)	2,15 (M, 6 H)	7,69 (S, 5 H)	3,64 (S, 3 H)	
$\text{CpMn}(\text{CNEt})(\text{NO})\text{COOMe}$	2157sst	1732sst	1605sst	5,06 (S, 5 H)	1,42 (T, 3 H)	3,72 (Q, 2 H)	—	3,62 (S, 3 H)	
$[\text{CpMn}(\text{NO})\text{COOMe}]_2(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}_2\text{H}_4$		1714sst	1598sst	4,72/4,59 (SS, 10 H)	—	2,45 (M, 4 H)	7,48 (M, 20 H)	3,40/3,29 (SS, 6 H)	

Massenspektrum von $C_5H_5Mn(CNEt)(NO)COOMe$

Ausgehend vom intensiv registrierten Molekülion können insgesamt fünf primäre Abbauprozesse (Schema 2) beobachtet werden, wobei die Eliminierung



SCHEMA 2. Primäre Abbauschritte im Massenspektrum von $C_5H_5Mn(CNEt)(NO)COOMe$.

der Alkoxogruppe (OMe) unter Spaltung der COOMe-Bindung dem Verlust der NH_2 -Gruppe in der analogen Carbamoylverbindung $C_5H_5Mn(CNEt)(NO)CONH_2$ entspricht. Die Abspaltung von CO aus dem Molekülion kann mit einer Umlagerung erklärt werden, in deren Folge die OMe-Gruppe an das Mangan-Atom gebunden ist. Im übrigen sind die charakteristischen Fragmente in Tab. 7 zusammengefasst.

IR-Spektren

Die IR-Spektren der Nitrosyl-carboalkoxo-Komplexe $CpMn(L)(NO)COOMe$ ($L = PEt_2Ph, CNEt$) und $[CpMn(NO)COOMe]_2(Ph_2P)_2C_2H_4$ zeigen in Lösung jeweils zwei intensive Banden zwischen $1800-1500\text{ cm}^{-1}$, von denen die kürzerwellige der $\nu(NO)$ -Valenzschwingung, die längerwellige der $\nu(CO)$ -Valenzschwingung der Estercarbonylgruppe zugeordnet werden kann (Tab. 8). Sämtliche $\nu(NO)$ -Banden weisen gegenüber den entsprechenden Carbamoylverbindungen eine geringe Verschiebung nach kürzeren Wellenzahlen auf, was auf das schlechtere σ -Donatorvermögen der COOMe-Gruppe im Vergleich zum $CONH_2$ -Rest zurückzuführen ist.

1H -NMR-Spektren

Die 1H -NMR-Spektren der Carbomethoxokomplexe $CpMn(L)(NO)COOMe$ ($L = PEt_2Ph, CNEt$) und $[CpMn(NO)COOMe]_2(Ph_2P)_2C_2H_4$ ähneln weitgehend den Spektren der bereits diskutierten analogen Carbamoylverbindungen, wobei nunmehr allerdings anstelle des breiten $CONH_2$ -Signals ein scharfes Singulett für die Protonen der COOMe-Gruppe bei ca. 3.5 ppm rel. TMS zu beobachten ist (Tab. 8).

Wie schon im Falle des $[CpMn(NO)CONH_2]_2(Ph_2P)_2C_2H_4$ treten auch im Spektrum von $[CpMn(NO)COOMe]_2(Ph_2P)_2C_2H_4$ für die Cp- und COOMe-Protonen je zwei Signale auf, die nicht durch eine Kopplung mit dem ^{31}P -Kern hervorgerufen werden, sondern vermutlich ebenfalls auf das Vorliegen einer bestimmten Konformation des Moleküls mit nicht äquivalenten $CpMnCOOMe$ -Gruppen zurückzuführen ist.

Experimentelles

Wegen der Durchführung der Versuche wird auf die früher beschriebene Experimentiertechnik in flüssigem NH_3 verwiesen [20]. Die Massen-, IR- und NMR-Spektren wurden mit den folgenden Geräten aufgenommen: Varian CH5 (Direkteinlass, 70 eV); Zeiss IMR 16; JEOL JNM-C-60 HL bzw. JEOL JNM-PS-100 PFT.

Darstellung der kationischen Ausgangsverbindungen

Die Verbindungen $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{NO}]\text{PF}_6$ [21], $[\text{MeCpMn}(\text{CO})_2\text{NO}]\text{PF}_6$ [22], $[\text{CpRe}(\text{CO})_2\text{NO}]\text{PF}_6$ [21], $[\text{CpMn}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{NO}]\text{PF}_6$ [6], $[\text{CpMn}(\text{CO})(\text{AsPh}_3)\text{NO}]\text{PF}_6$ [6] und $\{[\text{CpMn}(\text{CO})\text{NO}]_2(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}_2\text{H}_4\}(\text{PF}_6)_2$ [6] werden nach den in der Literatur beschriebenen Methoden dargestellt.

Für die Darstellung von $[\text{CpMn}(\text{CO})(\text{L})\text{NO}]\text{PF}_6$ ($\text{L} = \text{PEt}_3, \text{PEt}_2\text{Ph}$) werden 2.0 mmol $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{NO}]\text{PF}_6$ in 30 ml MeOH bei 20°C mit den äquimolaren Mengen von PEt_3 bzw. PEt_2Ph unter Rühren umgesetzt. Nach etwa 1 h wird filtriert und das Filtrat mit Et_2O bis zur beginnenden Trübung versetzt. Beim Abkühlen der Lösungen auf 0°C kristallisieren die beiden Salze $[\text{CpMn}(\text{CO})(\text{L})\text{NO}]\text{PF}_6$ aus.

$\{[\text{CpMn}(\text{CO})\text{NO}]_2(\text{Me}_2\text{P})_2\text{C}_2\text{H}_4\}(\text{PF}_6)_2$ erhält man bei der Reaktion einer Lösung von 2.0 mmol $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{NO}]\text{PF}_6$ in 30 ml Aceton mit 1.0 mmol $(\text{Me}_2\text{P})_2\text{C}_2\text{H}_4$ bei 40°C , wobei nach 2 h der grösste Teil des zweikernigen Komplexes ausfällt.

Die isonitrilsubstituierten Komplexe $[\text{CpMn}(\text{CO})(\text{CNR})\text{NO}]\text{PF}_6$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) bilden sich, wenn man eine Suspension von 2.0 mmol $\text{Na}[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{CN}]$ in 25 ml CH_2Cl_2 mit den äquimolaren Mengen $[\text{Me}_3\text{O}]\text{BF}_4$ bzw. $[\text{Et}_3\text{O}]\text{BF}_4$ 4–6 h bei 20°C rührt. Nach dem Filtrieren und dem Abziehen des Solvens werden die erhaltenen Verbindungen ohne weitere Reinigung in 20 ml MeCN gelöst und unter starkem Rühren mit der äquimolaren Menge NOPF_6 bei 20°C umgesetzt. Nach dem Abfiltrieren wird die Lösung langsam mit Et_2O versetzt, wobei die Isonitrilkomplexe als orangefarbene Niederschläge ausfallen. Zur Reinigung kann aus $\text{MeOH}/\text{Et}_2\text{O}$ -Gemischen umkristallisiert werden.

TABELLE 9

ANALYSENERGEBNISSE UND AUSBEUTEN DER NEUEN KATIONISCHEN KOMPLEXE DES Mn

Verbindung	Analyse (gef. (ber.) (%))					Ausbeute (%)
	C	H	N	Mn	P	
$[\text{CpMn}(\text{CO})(\text{PEt}_3)\text{NO}]\text{PF}_6$	32.84 (32.67)	4.69 (4.57)	2.79 (3.18)	12.70 (12.45)	14.39 (14.04)	65
$[\text{CpMn}(\text{CO})(\text{PEt}_2\text{Ph})\text{NO}]\text{PF}_6$	39.81 (39.28)	4.20 (4.12)	3.10 (2.86)	11.55 (11.23)	12.15 (12.66)	72
$\{[\text{CpMn}(\text{CO})\text{NO}]_2(\text{Me}_2\text{P})_2\text{C}_2\text{H}_4\}(\text{PF}_6)_2$	27.18 (27.15)	3.10 (3.29)	3.62 (3.52)	13.63 (13.80)	15.40 (15.56)	60
$[\text{CpMn}(\text{CO})(\text{CNMe})\text{NO}]\text{PF}_6$	27.23 (26.39)	2.45 (2.21)	7.98 (7.70)	14.76 (15.09)	8.78 (8.51)	46
$[\text{CpMn}(\text{CO})(\text{CNEt})\text{NO}]\text{PF}_6$	28.87 (28.59)	3.00 (2.67)	6.88 (7.41)	14.40 (14.53)	8.36 (8.19)	58

TABELLE 10

ANALYSENERGEBNISSE UND AUSBEUTEN DER NEUEN NITROSYL-CARBAMOYL-KOMPLEXE DES Mn UND Re

Verbindung	Analyse (gef. (ber.) (%))					Ausbeute (%)
	C	H	N	Mn/Re	P/As	
CpMn(CO)(NO)CONH ₂	37.64 (37.86)	3.14 (3.18)	12.47 (12.62)	24.90 (24.74)	—	55
MeCpMn(CO)(NO)CONH ₂	40.39 (40.69)	4.32 (3.84)	12.39 (11.87)	23.95 (23.27)	—	68
CpRe(CO)(NO)CONH ₂	23.94 (23.79)	2.15 (2.00)	8.02 (7.93)	52.20 (52.70)	—	73
CpMn(PPh ₃)(NO)CONH ₂	63.27 (63.16)	4.74 (4.86)	6.53 (6.14)	12.36 (12.04)	6.55 (6.79)	94
CpMn(PEt ₂ Ph)(NO)CONH ₂	53.48 (53.34)	6.30 (6.16)	7.90 (7.78)	15.00 (15.25)	8.75 (8.60)	85
CpMn(AsPh ₃)(NO)CONH ₂	57.47 (57.61)	4.48 (4.43)	5.32 (5.60)	10.70 (10.98)	14.63 (14.98)	80
CpMn(CNMe)(NO)CONH ₂	40.36 (40.86)	3.65 (4.29)	16.89 (17.87)	23.75 (23.37)	—	42
CpMn(CNEt)(NO)CONH ₂	43.44 (43.38)	4.98 (4.86)	17.41 (16.87)	22.38 (22.05)	—	68
[CpMn(NO)CONH ₂] ₂ (Me ₂ P) ₂ C ₂ H ₄	38.77 (40.16)	5.46 (5.62)	9.32 (10.41)	20.13 (20.41)	11.02 (11.51)	76
[CpMn(NO)CONH ₂] ₂ (Ph ₂ P) ₂ C ₂ H ₄	56.86 (58.02)	4.73 (4.87)	7.03 (7.12)	13.55 (13.97)	7.29 (7.87)	95

Analysenergebnisse und Ausbeuten der Komplexe sind in Tab. 9 zusammengefasst.

Darstellung der Nitrosyl-carbamoyl-Komplexe

2 mmol der jeweiligen kationischen Ausgangsverbindung werden in einer Tauchfritte bei -35 bis -40°C ca. 15 min mit flüssigem NH_3 umgesetzt. Nach Beendigung der Reaktion wird das flüssige NH_3 abgesaugt, die auf dem Frittenboden zurückbleibenden Verbindungen werden zur Entfernung des gleichzeitig entstandenen NH_4PF_6 zweimal mit je 10 ml flüssigem NH_3 bei -50°C nachgewaschen. Analysenergebnisse und Ausbeuten der Verbindungen sind in Tab. 10 zusammengefasst.

TABELLE 11

ANALYSENERGEBNISSE VON CpMn(L)(NO)COOMe (L = PEt₂Ph, CNEt) UND [CpMn(NO)COOMe]₂-(Ph₂P)₂C₂H₄

Verbindung	Analyse (gef. (ber.) (%))				
	C	H	N	Mn	P
CpMn(PEt ₂ Ph)(NO)COOMe	54.47 (54.41)	6.12 (6.18)	3.74 (3.73)	14.80 (14.64)	8.25 (8.25)
CpMn(CNEt)(NO)COOMe	44.48 (45.46)	5.47 (4.96)	10.48 (10.61)	20.55 (20.80)	—
[CpMn(NO)COOMe] ₂ (Ph ₂ P) ₂ C ₂ H ₄	58.52 (58.83)	4.82 (4.94)	3.86 (3.43)	13.72 (13.46)	7.88 (7.59)

Umsetzung der Nitrosyl-carbamoyl-Komplexe mit MeOH

Etwa 2 mmol der entsprechenden Carbamoylverbindungen $\text{CpMn(L)(NO)-CONH}_2$ ($\text{L} = \text{PEt}_2\text{Ph}$, CNEt) und $[\text{CpMn(NO)CONH}_2]_2(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}_2\text{H}_4$ werden in 20 ml MeOH bei 20°C 1 h lang gerührt. Nach dem Abziehen des Solvens werden die erhaltenen Reaktionsprodukte im Hochvakuum getrocknet. Die Carbo-methoxokomplexe werden hierbei ohne weitere Reinigung analysenrein erhalten. Die Analysenergebnisse sind in Tab. 11 zusammengestellt.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie e.V., Fonds der Chemischen Industrie, für die Unterstützung dieser Untersuchungen.

Literatur

- 1 A. Jungbauer und H. Behrens, *J. Organometal. Chem.*, 186 (1980) 361.
- 2 H. Behrens, E. Lindner, P. Pässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 365 (1969) 137.
- 3 H. Behrens, E. Lindner, D. Maertens, P. Wild und R.J. Lampe, *J. Organometal. Chem.*, 34 (1972) 367.
- 4 H. Behrens, R.J. Lampe, P. Merbach und M. Moll, *J. Organometal. Chem.*, 159 (1978) 201.
- 5 D. Messer, G. Landgraf und H. Behrens, *J. Organometal. Chem.*, 172 (1979) 349.
- 6 R.B. King und A. Efraty, *Inorg. Chem.*, 11 (1969) 2374.
- 7 H. Brunner und H.-D. Schindler, *J. Organometal. Chem.*, 19 (1969) 135.
- 8 T. Sawai und R.J. Angelici, *J. Organometal. Chem.*, 80 (1974) 91.
- 9 R.J. Angelici, P.A. Christian, B.D. Dombek und G.A. Pfeffer, *J. Organometal. Chem.*, 67 (1974) 287.
- 10 J. Ellermann, H. Behrens, H. Kronberger, *J. Organometal. Chem.*, 46 (1972) 119.
- 11 H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, Thieme Verlag, Stuttgart 1973, S. 94.
- 12 H. Suhr, *Anwendung der Kernmagnetischen Resonanz in der Organischen Chemie*, Springer Verlag, 1965, S. 322.
- 13 A. Pfister, H. Behrens und M. Moll, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 428 (1977) 53.
- 14 R.W. Brink und R.J. Angelici, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 1062.
- 15 R.B. King, M.B. Bisnette und A. Fronzaglia, *J. Organometal. Chem.*, 4 (1965) 256.
- 16 R.B. King, M.B. Bisnette und A. Fronzaglia, *J. Organometal. Chem.*, 5 (1966) 341.
- 17 A.N. Nesmeyanov, K.N. Arisimov, E.N. Kolobova und L.L. Krasnoslobodskaya, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 4 (1970) 860.
- 18 H. Brunner, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 368 (1969) 120.
- 19 H. Brunner und H.-D. Schindler, *Chem. Ber.*, 104 (1971) 2467.
- 20 H. Behrens und J. Vogl, *Chem. Ber.*, 96 (1963) 2220.
- 21 N.G. Connelly und L.F. Dahl, *Chem. Commun.*, (1970) 880.
- 22 L. Busetto, A. Palazzi und D. Pietropaolo, *J. Organometal. Chem.*, 66 (1974) 453.