

## PRELIMINARY COMMUNICATION

---

### ÜBER AROMATENKOMPLEXE VON METALLEN CVII★. CYCLOPENTADIENYLMANGAN-DICARBONYL-ISOCYANWASSERSTOFF- SÄURE $C_5H_5Mn(CO)_2CNH$

ERNST OTTO FISCHER UND ROBERT J.J. SCHNEIDER

*Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule München (Deutschland)*

(Eingegangen den 5. März 1968)

Man kennt seit längerer Zeit Cyano-carbonylmetallate, die sich nach den verschiedensten Methoden gewinnen lassen. Erwähnt seien hier die Umsetzung von Metallcarbonylen oder deren Derivaten mit dem Cyanidion<sup>2-6</sup>, die photochemische Einführung von HCN in Metall-hexacarbonyle und anschließende Neutralisation z.B. mit KOH<sup>7,8</sup> oder die elegante Umsetzung von Metallcarbonylen mit Natrium-bis(trimethylsilyl)amid<sup>9,10</sup>

Mit dem Ziel nach den schon früher beschriebenen  $(OC)_5MCNH$ -Komplexen ( $M = Cr, Mo, W$ )<sup>7,8,10</sup> ein erstes HNC-substituiertes Aromatenmetall-carbonyl durch nachfolgendes Ansäuern zu gewinnen, setzten wir  $C_5H_5Mn(CO)_3$  mit NaCN in geringem Überschuss in Methanol bei 30° mehrere Stunden lang um. Wir erhielten dabei ein Gemisch verschiedener komplexer Anionen, die zum Teil bereits während der CO-Abspaltung als hellgelber Niederschlag im Solvens ausfielen. Der zur Trockne gebrachte Reaktionsrückstand lieferte bei der Chromatographie in Wasser an Sephadex G 10 nach einem geringen Vorlauf mit der zweiten Zone tiefgelbes, nach:



entstandenes, diamagnetisches  $[C_5H_5Mn(CO)_2CN]^-$ -Anion, das als hygroskopisches, sehr luftempfindliches Natriumsalz durch Abziehen des Solvens isoliert und zu schwerlöslichem, durch Totalanalyse gesichertem  $[As(C_6H_5)_4][C_5H_5Mn(CO)_2CN]$  umgesetzt wurde. Tabelle 1 gibt einige charakteristische IR- und PMR-Daten des Anions in beiden Salzen sowie des Ausgangskomplexes.

Bei der Umsetzung des rohen Na-Salzes mit 2N  $H_3PO_4$  in wässriger Lösung fiel sofort ein feiner gelber Niederschlag aus. Er wurde in Äther aufgenommen und nach dessen Abzug durch Sublimation gereinigt. Der bei 76° schmelzende Komplex erwies sich als gesuchtes, durch Totalanalyse gesichertes  $C_5H_5Mn(CO)_2CNH$ . Umsetzung des Na-Salzes mit  $D_3PO_4$  lieferte den deuterierten Isocyanwasserstoffsäurekomplex  $C_5H_5Mn(CO)_2CND$  vom Smp. 77°.

---

★ CVI. Mitteilung: siehe Ref.1.

TABELLE 1

IR- UND PMR-DATEN VON  $C_5H_5Mn(CO)_3$ ,  $Na[C_5H_5Mn(CO)_2CN]$  UND  $[As(C_6H_5)_4]-[C_5H_5Mn(CO)_2CN]$   
(IR-Aufnahmen im KBr-Pressling mit NaCl-Prisma in  $cm^{-1}$ , Perkin-Elmer Infrarotspektrometer Modell 21; PMR-Werte mit Varian A 60 in  $\tau$  bez. auf intern. TMS)

Formel	$\nu(CO)$	$\nu(CN)$	$\tau(C_5H_5)$
$C_5H_5Mn(CO)_3$	2020ss, 1934ss, 1912ss	—	6.04 <sup>a,c</sup>
$Na[C_5H_5Mn(CO)_2CN]$	1905ss, 1828ss	2058ss	5.68 <sup>b,c</sup>
$[As(C_6H_5)_4][C_5H_5Mn(CO)_2CN]$	1905ss, 1828ss	2070ss	5.78 <sup>b,c</sup>

<sup>a</sup> Aufgen. in  $C_6D_6$ . <sup>b</sup> Aufgen. in  $CD_3COCD_3$ . <sup>c</sup> Singulett.

In dem die Zusammensetzung nochmals unabhängig sichernden Massenspektrum (Atlas CH4, Ofenionenquelle TO4, 50 eV) von  $C_5H_5Mn(CO)_2CNH$  treten neben dem Molekulation  $C_5H_5Mn(CO)_2CNH^+$  bei  $m/e = 203$  (rel. Intensität  $I_r = 21.0$ ) die folgenden charakteristischen Fragmentationen auf:  $C_5H_5MnCNH^+$  ( $I_r = 27.8$ ),  $C_5H_5Mn^+$  ( $I_r = 100.0$ ),  $C_5H_4Mn^+$  ( $I_r = 1.8$ ),  $MnC_3H_2^+$  ( $I_r = 4.8$ ),  $MnCNH^+$  ( $I_r = 2.0$ ),  $MnCN^+$  ( $I_r = 5.7$ ),  $MnC_2H^+$  ( $I_r = 3.8$ ),  $MnH^+$  ( $I_r = 3.2$ ) und  $Mn^+$  ( $I_r = 107.0$ )<sup>11</sup>.

Das IR-Spektrum von  $C_5H_5Mn(CO)_2CNH$  zeigt zwei starke Metallcarbonyl- $\nu(CO)$ -Streckschwingungen bei 1919 und 1859  $cm^{-1}$ , eine scharfe  $\nu(CN)$ -Streckschwingung bei 2016  $cm^{-1}$ , sowie noch eine Bande mittlerer Intensität bei 3413  $cm^{-1}$ , die wir der  $\nu(NH)$ -Streckschwingung des HNC-Liganden zuordnen.

Im IR-Spektrum der deuterierten Verbindung  $C_5H_5Mn(CO)_2CND$  findet man die Lage der  $\nu(CO)$ -Banden unverändert, während die  $\nu(ND)$ -Schwingung gegenüber der  $\nu(NH)$ -Schwingung im  $C_5H_5Mn(CO)_2CNH$  um 795  $cm^{-1}$  nach niedrigeren Wellenzahlen verschoben ist. Konform sinkt auch die  $\nu(CN)$ -Schwingung im deuterierten Komplex um 48  $cm^{-1}$  gegenüber dem protonierten ab.

Die IR-Daten wie auch die Lage und breite Struktur der N-H-Bande beweisen, dass im neuen Komplex eine CNH-Gruppe am Mangan gebunden sein muss. Ein COH-Ligand oder auch eine  $Mn \begin{matrix} \diagup CN \\ \diagdown H \end{matrix}$ -Gruppierung ist auszuschliessen.

Die nachfolgende Tabelle 2 fasst IR- und PMR-Ergebnisse nebst Aufnahmebedingungen am protonierten wie deuterierten neuen Aromatenmetall-organyl nochmals zusammen.

TABELLE 2

IR- UND PMR-DATEN VON  $C_5H_5Mn(CO)_2CNH$  UND  $C_5H_5Mn(CO)_2CND$   
(IR-Aufnahmen im KBr-Pressling mit NaCl-Prisma, in  $cm^{-1}$ ; PMR-Werte in  $\tau$  in  $C_6D_6$  bez. auf intern. TMS)

Formel	$\nu(CO)$	$\nu(CN)$	$\nu(NH), \nu(ND)$	$\tau(C_5H_5)$	$\tau(NH)$
$C_5H_5Mn(CO)_2CNH$	1919ss, 1859ss	2016ss	3413m	5.83 <sup>a</sup>	5.18 <sup>b</sup>
$C_5H_5Mn(CO)_2CND$	1919ss, 1859ss	1968ss	2618m	5.92 <sup>a</sup>	—

<sup>a</sup> Singulett. <sup>b</sup> Breites Signal.

Schüttelt man im übrigen eine ätherische Lösung von  $C_5H_5Mn(CO)_2CNH$  mit  $2N NaOH$ , so geht der Komplex quantitativ als Na-Salz wieder in die wässrige Phase über und lässt sich aus dieser erneut als  $[As(C_6H_5)_4][C_5H_5Mn(CO)_2CN]$  fällen. Der saure Charakter des Protons im Isocyanwasserstoffsäureliganden wird dadurch bewiesen.

Untersuchungen über die Protonierung von auf ganz analogem Weg aus  $C_5H_5V(CO)_4$  mit  $NaCN$  in Methanol erhaltenem orangerotem, diamagnetischem  $Na[C_5H_5V(CO)_3CN]$  (in  $KBr$ :  $\nu(CO)$  1938, 1825, 1782,  $\nu(CN)$  2092  $cm^{-1}$ ; in  $CD_3COCD_3$   $\tau(C_5H_5) = 5.23$ ) sowie aus  $C_6H_6Cr(CO)_3$  nach diesem Verfahren gewonnenem orangerotem, diamagnetischem  $Na[C_6H_6Cr(CO)_2CN]$  (in  $KBr$ :  $\nu(CO)$  1862, 1770,  $\nu(CN)$  2045  $cm^{-1}$ ; in  $CD_3COCD_3$ :  $\tau(C_6H_6) = 5.36$ ) sind im Gange.

#### PRÄPARATIVE VORSCHRIFT

Umsetzungen wie Aufarbeitungen sind in gereinigter  $N_2$ -Atmosphäre durchzuführen.

##### 1. $[As(C_6H_5)_4][C_5H_5Mn(CO)_2CN]$

(a)  $Na[C_5H_5Mn(CO)_2CN]$ . 2.0 g (9.6 mMol)  $C_5H_5Mn(CO)_3$  und 735 mg (15.0 mMol)  $NaCN$  werden in 250 ml Methanol gelöst und unter Rühren etwa 10 Stunden bei  $30^\circ$  mit UV-Licht bestrahlt, wobei bereits ein feiner, hellgelber Niederschlag ausfällt. Man zieht das Lösungsmittel am Wasserstrahlvakuum ab, verrührt das entstandene gelbe Reaktionsprodukt mit 40 ml Wasser, lässt die sich nicht lösenden Anteile absitzen, filtriert die abdekantierte Lösung noch durch Filterwatte auf einer G3-Fritte und chromatographiert dann die Lösung auf einer mit in Wasser gequollenem Sephadex G 10\* gefüllten Säule (Länge 40 cm, Durchmesser 2 cm). Voraus läuft eine hellgelbe Zone, dann folgt das intensiv gelb gefärbte Eluat von  $Na[C_5H_5Mn(CO)_2CN]$ . Nach Entfernen des Wassers am Rotationsverdampfer und Trocknen im Hochvakuum erhält man 1.08 g  $Na[C_5H_5Mn(CO)_2CN]$  entspr. 47.3% d.Th. bezogen auf  $C_5H_5Mn(CO)_3$ .

(b)  $[As(C_6H_5)_4][C_5H_5Mn(CO)_2CN]$ . 150 mg (0.67 mMol)  $Na[C_5H_5Mn(CO)_2CN]$  werden in 25 ml  $H_2O$  gelöst, tropfenweise mit einer verdünnten wässrigen Lösung von  $[As(C_6H_5)_4]Cl$  versetzt, bis an der Eintropfstelle keine Niederschlagsbildung mehr zu beobachten ist und dadurch in schwerlösliches, hellgelbes  $[As(C_6H_5)_4][C_5H_5Mn(CO)_2CN]$  überführt. Der Niederschlag wird auf einer G3-Fritte gesammelt, 4 mal mit je 20 ml  $H_2O$  gewaschen und schliesslich im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 312 mg entspr. 80% d.Th. bezogen auf  $Na[C_5H_5Mn(CO)_2CN]$ . Zersetzungsp.:  $153^\circ$ . (Gef.: C, 65.27; H, 4.36; As, 12.60; Mn, 9.40; N, 2.72; O, 5.90.  $C_{32}H_{25}AsMnNO_2$  ber.: C, 65.62; H, 4.31; As, 12.79; Mn, 9.39; N, 2.39; O, 5.47%; Mol.-Gew. 585.6.)

##### 2. $C_5H_5Mn(CO)_2CNH$ und $C_5H_5Mn(CO)_2CND$

584 mg (2.60 mMol)  $Na[C_5H_5Mn(CO)_2CN]$ , dargestellt nach 1(a), werden in 40 ml  $H_2O$  gelöst und mit 20 ml  $2N H_3PO_4$  angesäuert, wobei ein feiner, hellgelber Niederschlag ausfällt, der in 3 Portionen mit je 20 ml Äther extrahiert werden kann. Nach Entfernen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur am Wasserstrahlvakuum und Sublimation im Hochvakuum bei  $55^\circ$  erhält man hellgelbe Kristalle von  $C_5H_5Mn(CO)_2CNH$ .

\* Pharmazia GmbH, Uppsala (Schweden)

Ausbeute: 430 mg entspr. 82% d.Th. bezogen auf  $\text{Na}[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{CN}]$ . Smp.:  $76^\circ$  (unter Zersetzung). (Gef.: C, 47.38; H, 2.66; Mn, 26.40; N, 7.05; O, 15.90; Mol.-Gew. massenspektrometrisch, 203.  $\text{C}_8\text{H}_6\text{MnNO}_2$  ber.: C, 47.31; H, 2.98; Mn, 27.08; N, 6.89; O, 15.82%; Mol.-Gew. 203.1)

$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{CND}$  wird ganz analog  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{CNH}$  dargestellt, nur säuert man in diesem Falle mit  $2N\text{D}_3\text{PO}_4$  (aus  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  und  $\text{D}_2\text{O}$  hergestellt) an. Smp.:  $77^\circ$ . Mol.-Gew. massenspektrometrisch 204.

## DANK

Wir danken Herrn Dr. J. Müller für die Aufnahme der Massenspektren, dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Untersuchungen.

## LITERATUR

- 1 H.H. Lindner und E.O. Fischer, *J. Organometal. Chem.*, im Erscheinen.
- 2 W. Hieber, W. Abeck und K.H. Platzer, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 280 (1955) 252
- 3 H. Behrens und J. Köhler, *Z. Naturforsch.*, 14b (1959) 463
- 4 H. Behrens und J. Köhler, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 306 (1960) 94
- 5 H. Behrens und H. Zizlsperger, *Z. Naturforsch.*, 16b (1961) 349
- 6 R.J. Angelici, *Inorg. Nucl. Chem.*, 25 (1963) 179
- 7 J.F. Guttenberger, *Kurzreferate 3. Internationales Symposium über Metallorganische Chemie*, München, 1967, S.96
- 8 J.F. Guttenberger, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 403
- 9 U. Wannagat und H. Seyffert, *Angew. Chem.*, 77 (1965) 457
- 10 R.B. King, *Inorg. Chem.*, 1 (1967) 25
- 11 J. Müller und M. Herberhold, *J. Organometal. Chem.*, im Erscheinen