

ZUR KENNTNIS DER CHEMIE DER METALLCARBONYLE UND DER CYANOKOMPLEXE IN FLÜSSIGEM AMMONIAK

XXXIII *. ÜBER DIE DARSTELLUNG NEUER CARBAMOYL—CARBONYL-KOMPLEXE AUS BEKANNTEN UND NEUEN KATIONISCHEN CARBONYLVERBINDUNGEN DES MANGANS UND RHENIUMS

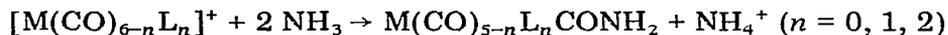
HELMUT BEHRENS*, RALF-JÜRGEN LAMPE, PETER MERBACH und MATTHIAS MOLL

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

(Eingegangen den 24. April 1978)

Summary

The covalent carbamoyl carbonyl compounds $\text{Re}(\text{CO})_5\text{CONH}_2$, *cis*- $\text{M}(\text{CO})_4(\text{L})\text{CONH}_2$, $\text{M}(\text{CO})_3(\text{L})_2\text{CONH}_2$ and $\text{M}(\text{CO})_3(\text{D})\text{CONH}_2$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$; $\text{L} = \text{PPh}_3, \text{PEt}_3$; $\text{D} = \text{bipy}, \text{phen}$) are formed by reactions of the cationic complexes $[\text{Re}(\text{CO})_6]^+$, $[\text{M}(\text{CO})_5\text{L}]^+$, $[\text{M}(\text{CO})_4\text{L}_2]^+$ and $[\text{M}(\text{CO})_4\text{D}]^+$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$; $\text{L} = \text{PPh}_3, \text{PEt}_3$; $\text{D} = \text{bipy}, \text{phen}$) with liquid NH_3 with concomitant deprotonation:



and

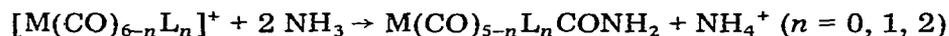


The stability of the above-mentioned carbamoyl carbonyl complexes increases from the penta- to the tetra- to the tri-carbonyl derivatives. In all cases the rhenium compounds are much more stable than the corresponding manganese complexes. Whereas the carbamoyl compound $\text{Re}(\text{CO})_4(\text{PEt}_3)\text{CONH}_2$ can be isolated by reaction of $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{PEt}_3]^+$ with NH_3 , the corresponding manganese complex undergoes Hofmann degradation of amides even at -70°C to form $\text{HMn}(\text{CO})_4\text{PEt}_3$ and NH_4NCO . The IR and some mass and ^1H NMR spectra of the new hexacoordinated carbamoyl carbonyl complexes are discussed and the reactions of these compounds with liquid NH_3 , HCl and CH_3OH are described.

* Für XXXII. Mitteilung siehe Ref. 23.

Zusammenfassung

Bei den Umsetzungen der Kationkomplexe $[\text{Re}(\text{CO})_6]^+$, $[\text{M}(\text{CO})_5\text{L}]^+$, $[\text{M}(\text{CO})_4\text{L}_2]^+$ und $[\text{M}(\text{CO})_4\text{D}]^+$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$; $\text{L} = \text{PPh}_3, \text{PEt}_3$; $\text{D} = \text{bipy}, \text{phen}$) mit flüssigem NH_3 bilden sich gemäss:



und



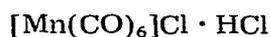
unter Protonenabspaltung die entsprechenden kovalenten Carbamoyl-carbonyl-Verbindungen $\text{Re}(\text{CO})_5\text{CONH}_2$, *cis*- $\text{M}(\text{CO})_4(\text{L})\text{CONH}_2$, $\text{M}(\text{CO})_3(\text{L})_2\text{CONH}_2$ und $\text{M}(\text{CO})_3(\text{D})\text{CONH}_2$. Die Beständigkeit der beschriebenen Carbamoyl-carbonyl-Komplexe nimmt von den Penta- über die Tetra- zu den Tricarbonylstufen deutlich zu, wobei sich allgemein die Rheniumverbindungen als wesentlich stabiler als die entsprechenden Manganerivate erweisen. Während nämlich bei der Reaktion von $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{PEt}_3]^+$ mit NH_3 die Carbamoylverbindung $\text{Re}(\text{CO})_4(\text{PEt}_3)\text{CONH}_2$ noch isoliert werden kann, unterliegt der entsprechende Mangan-komplex bereits bei -70°C dem Hofmannschen Säureamidabbau unter Bildung von $\text{HMn}(\text{CO})_4\text{PEt}_3$ und NH_4NCO . Die neuen hexakoordinierten Carbamoyl-carbonyl-Komplexe werden IR-spektroskopisch, teilweise auch massen- und ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht. Schliesslich wird das Reaktionsverhalten der untersuchten Carbamoyl-carbonyl-Komplexe gegenüber flüssigem NH_3 , HCl und CH_3OH beschrieben.

Einleitung

In den letzten Jahren haben wir sowohl Verbindungen des Typs $\text{M}(\text{CO})_5\text{X}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) [1,2] als auch zahlreiche kationische Carbonylkomplexe des Mn [2], des Co [3], des Fe [4] und des Mo [5] mit flüssigem NH_3 umgesetzt. Diese Reaktionen führen in Abhängigkeit von Temperatur und den jeweiligen Liganden entweder zu Carbamoyl-carbonyl- oder Hydrido-carbonyl-Komplexen der genannten Metalle. Sämtliche Umsetzungen stehen in grundsätzlicher Übereinstimmung mit den früher von uns beschriebenen Reaktionen von KNH_2 mit CO in flüssigem NH_3 , bei denen je nach Reaktionsbedingungen HCONHK und HCONH_2 bzw. KNCO und H_2 gebildet werden [6]. In den folgenden Untersuchungen soll nun das Verhalten weiterer bekannter und neuer Kationischer Hexa-, Penta- und Tetracarbonyl-Komplexe des Mn und Re im Ammonosystem beschrieben werden.

I. Umsetzung von kationischen Carbonylkomplexen des Mangans und Rheniums

Für die jeweiligen Umsetzungen mit flüssigem NH_3 werden die folgenden kationischen Komplexe eingesetzt:

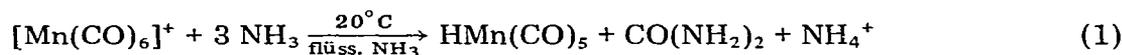


$[\text{Re}(\text{CO})_6]\text{Cl} \cdot \text{HCl}$	<i>trans</i> - $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$
$[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{PPh}_3]\text{PF}_6$	<i>trans</i> - $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{PEt}_3)_2]\text{PF}_6$
$[\text{Re}(\text{CO})_5\text{PPh}_3]\text{PF}_6$	<i>cis</i> - $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{PEt}_3)_2]\text{PF}_6$
$[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{PEt}_3]\text{PF}_6$	<i>cis</i> - $[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{bipy}]\text{PF}_6$
$[\text{Re}(\text{CO})_5\text{PEt}_3]\text{PF}_6$	<i>cis</i> - $[\text{Re}(\text{CO})_4\text{bipy}]\text{PF}_6$
	<i>cis</i> - $[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{phen}]\text{PF}_6$

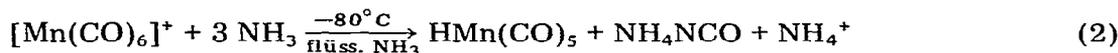
Während die IR-Daten von $[\text{Mn}(\text{CO})_6]\text{Cl} \cdot \text{HCl}$ [7], $[\text{Re}(\text{CO})_6]\text{Cl} \cdot \text{HCl}$ [7], $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{PPh}_3]\text{PF}_6$ [7], $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$ [7], $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$ [8] und $[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{phen}]\text{PF}_6$ [8] bekannt sind, sind die übrigen Verbindungen in der Literatur noch nicht oder nur unvollständig charakterisiert. Die Strukturen dieser Komplexe ergeben sich aus den in Tab. 1 wiedergegebenen IR-Spektren im $\nu(\text{CO})$ -Bereich.

1. Umsetzung kationischer Hexacarbonyl-Komplexe des Mangans und Rheniums mit flüssigem NH_3

Bereits 1967 untersuchten Behrens und Mitarbeiter [9] die Umsetzung des $[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$ -Kations mit flüssigem NH_3 bei 20°C , die gemäss Gl. 1 zu $\text{HMn}(\text{CO})_5$



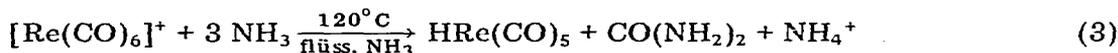
und Harnstoff führt. Dabei wurde schon damals die Bildung der Carbamoylpentacarbonyl-Verbindung $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{CONH}_2$ als Zwischenstufe postuliert. Da aufgrund früherer Untersuchungen [3,5] die Isolierung instabiler Carbamoylverbindungen nur bei tiefen Temperaturen zu erwarten ist, haben wir $[\text{Mn}(\text{CO})_6]\text{Cl} \cdot \text{HCl}$ nun auch bei -80°C mit flüssigem NH_3 umgesetzt. Selbst unter diesen extremen Versuchsbedingungen ist es jedoch nicht möglich, $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{CONH}_2$ zu isolieren. Vielmehr wird auch hierbei gemäss Gl. 2 wieder $\text{HMn}(\text{CO})_5$, anstelle



von $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ jedoch NH_4NCO gebildet.

Es ist somit anzunehmen, dass die CONH_2 -Gruppe in Analogie zum Hofmannschen Säureamidabbau zu NCO^- oxidiert wird.

Entsprechende Versuche mit dem $[\text{Re}(\text{CO})_6]^+$ -Kation zwischen 20 und 120°C führen, wie bei der Manganverbindung, ebenfalls zum Hydrido-carbonyl-Komplex unter gleichzeitiger Bildung von Harnstoff (Gl. 3).



Dagegen erhält man bei -80°C und einer Reaktionsdauer von höchstens 10 Minuten die farblose, äusserst instabile, in flüssigem NH_3 bei -80°C relativ schwer-

TABELLE 1

$\nu(\text{CO})$ -ABSORPTIONEN VON $[\text{M}(\text{CO})_5\text{L}]\text{PF}_6$, $[\text{M}(\text{CO})_4\text{L}_2]\text{PF}_6$ UND $[\text{M}(\text{CO})_4\text{D}]\text{PF}_6$ ($\text{M} = \text{Mn, Re}$; $\text{L} = \text{PPh}_3, \text{PEt}_3$; $\text{D} = \text{bipy}$) IM KURZWELLEN IR-BEREICH (cm^{-1})

Verbindung	Lsg./ CH_2Cl_2	Lsg./Aceton	fest/KBr
$[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{PPh}_3]\text{PF}_6$	2142m 2090(Sch)] 2050sst]		2150m 2090s(Sch)] 2070sst] 2042sst
$[\text{Re}(\text{CO})_5\text{PPh}_3]\text{PF}_6$		2160m 2095s(Sch)] 2050sst]	2160st 2110m(Sch)] 2090st(Sch)] 2070sst] 2050sst
$[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{PEt}_3]\text{PF}_6$	2150m 2090(Sch)] 2050sst]		2145m 2090(Sch)] 2060sst] 2045(Sch)]
$[\text{Re}(\text{CO})_5\text{PEt}_3]\text{PF}_6$		2155s 2090s(Sch)] 2049sst]	2158m 2090s(Sch)] 2055sst] 2030sst
$[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{PEt}_3)_2]\text{PF}_6$	2095ss 2048s 1995sst		2004Sch] 1982sst] 1960m
$[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{PEt}_3)_2]\text{PF}_6$	2110s 2025m 2007st 1995(Sch)]		2115s-m 2035st 1992st 1982Sch] 1968st
$[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{bipy}]\text{PF}_6$	2125s 2048st 2026m-st 1986m-st		2120m-st 2045st 2028st 1975st 1965m(Sch)]
$[\text{Re}(\text{CO})_4\text{bipy}]\text{PF}_6$		2125s 2033sst 2010st 1970st	2122s-m 2099st(br) 1978st 1967m-st(Sch)]

lösliche Carbamoyl-pentacarbonyl-Verbindung $\text{Re}(\text{CO})_5\text{CONH}_2$ (Gl. 4) die sich

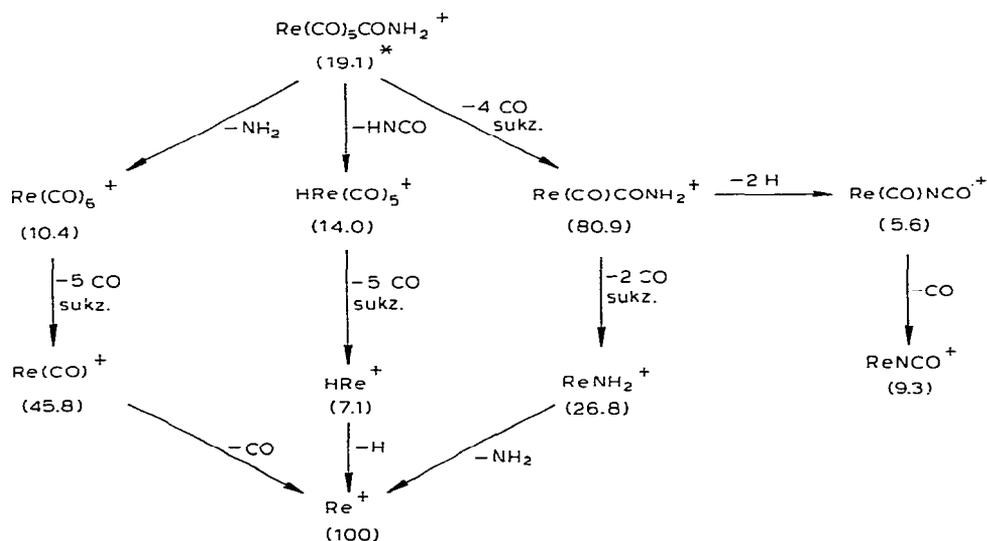


durch ihr Massen-, IR-, und $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eindeutig charakterisieren lässt.

Die entsprechende N-alkyl-substituierte, recht stabile Verbindung $\text{Re}(\text{CO})_5\text{-CONHCH}_3$ konnten Brink und Angelici [10] aus $[\text{Re}(\text{CO})_6]^+$ und NH_2CH_3 im Molverhältnis 1 : 1 analysenrein darstellen. Charakteristisch ist der grosse Stabilitätsunterschied zwischen den Komplexen mit der CONH_2 - und der CONHCH_3 -Gruppe, wie er auch bei anderen Übergangsmetallen beobachtet wird [3,5].

Massenspektrum von $\text{Re}(\text{CO})_5\text{CONH}_2$. Das Massenspektrum von $\text{Re}(\text{CO})_5\text{CONH}_2$ ist, ausgehend vom Molekülion $\text{Re}(\text{CO})_5\text{CONH}_2^+$, im wesentlichen durch drei Abbauprozesse gekennzeichnet (Schema 1). In Konkurrenz zur schrittweisen Eliminierung sämtlicher CO-Moleküle, die zum ReNH_2^+ führt, steht die primäre Abspaltung der NH_2 -Gruppierung, wobei durch anschließende Decarbonylierung die Ionen $\text{Re}(\text{CO})_x^+$ ($x = 6-0$) entstehen. In einem dritten Betrachtungsweg wird aus dem Molekülion HNCO abgespalten, was unter Berücksichtigung anschließender CO-Eliminierungen zu den Ionen $\text{Re}(\text{CO})_x\text{H}^+$ ($x = 5-0$) führt. Die Abspaltung von HNCO steht in bemerkenswertem Einklang damit, dass auch bei der Umsetzung von $\text{Re}(\text{CO})_5\text{CONH}_2$ mit flüssigem NH_3 NH_4NCO bzw. bei höherer Temperatur $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ entsteht. Die Annahme, dass die CONH_2 -Gruppe in Analogie zum Hofmannschen Säureamidabbau leicht zu NCO^- oxidiert wird, lässt sich massenspektroskopisch durch die Bildung von $\text{Re}(\text{CO})\text{NCO}^+$ aus dem Ion $\text{Re}(\text{CO})\text{CONH}_2^+$ durch Abspaltung von 2 H stützen.

SCHEMA 1. FRAGMENTIERUNGSSCHEMA VON $\text{Re}(\text{CO})_5\text{CONH}_2$.



* Relative Intensität (in %) bezogen auf $^{187}\text{Re} = 100\%$

IR-Spektrum von $\text{Re}(\text{CO})_5\text{CONH}_2$. Das Festkörper-KBr-Spektrum von $\text{Re}(\text{CO})_5\text{CONH}_2$ zeigt im $\nu(\text{CO})$ -Bereich mehr Absorptionen als erwartet, was sowohl durch Festkörpereffekte als auch durch Zersetzung des Komplexes erklärt werden kann (Tab. 2). Dagegen beobachtet man im CH_2Cl_2 -Lösungsspektrum im wesentlichen 3 $\nu(\text{CO})$ -Banden (C_{4v}). Die zusätzliche Schulter bei 2070 cm^{-1} ist wahrscheinlich auf eine geringe Symmetrierniedrigung zurückzuführen. Dies steht in Übereinstimmung mit Untersuchungen von Pitcher und Stone [11] am $\text{C}_2\text{F}_5\text{C}(\text{O})\text{Re}(\text{CO})_5$, das ebenfalls 4 $\nu(\text{CO})$ -Valenzschwingungen aufweist (2142s, 2069s, 2037sst, 2013st).

Im Festkörperspektrum des $\text{Re}(\text{CO})_5\text{CONH}_2$ werden die schwachen bis mittelstarken Absorptionen zwischen 1657 und 1545 cm^{-1} den Schwingungen der CONH_2 -Gruppe zugeordnet. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $\text{Re}(\text{CO})_5\text{CONH}_2$ in

TABELLE 2

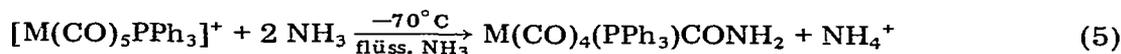
CHARAKTERISTISCHE ABSORPTIONEN VON $\text{Re}(\text{CO})_5\text{CONH}_2$ IM KURZWELLIGEN IR-BEREICH (cm^{-1})

	fest/KBr	Lsg./ CH_2Cl_2	Zuordnung
$\text{Re}(\text{CO})_5\text{CONH}_2$	2150s	2145s	} $\nu(\text{CO})$ 2 $A_1 + E$
	2090(Sch) } 2047st } 2017st } 1998sst } 1970st }	2070s(Sch) } 2025sst } 2005m(Sch) }	
	1657s	} $\nu(>\text{C}=\text{O}) +$ $\nu(>\text{C}=\text{N}<) +$ $\delta(\text{NH}_2)$ $\rho(\text{NH}_2)$	
	1605s		
	1560s-m		
	1545s-m		
	1248s		

CDCl_3 bei -50°C zeigt ein breites Signal bei 6.5 ppm rel. ext. TMS (δ), das nach einer Linienanalyse zweifelsfrei den NH-Protonen zuzuordnen ist.

2. Umsetzung kationischer Pentacarbonyl-Komplexe des Mangans und Rheniums mit flüssigem NH_3

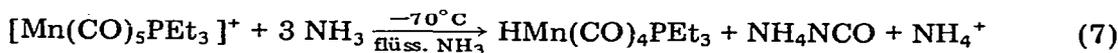
Die beiden Carbamoyl-ammin-tetracarbonyl-Komplexe *cis*- $\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)\text{CONH}_2$ und *cis*- $\text{Re}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)\text{CONH}_2$ konnten schon früher aus $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}$ bzw. $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ in flüssigem NH_3 erhalten werden [1,2]. Bei der Umsetzung der Kationkomplexe $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{PPh}_3]^+$ bzw. $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{PPh}_3]^+$ mit flüssigem NH_3 (Reaktionszeit 10 bzw. 20 min) ist es möglich, auch die entsprechenden phosphinsubstituierten, ebenfalls *cis*-konfigurierten Tetracarbonyl-Derivate darzustellen (Gl. 5). Während der hellgelbe Mangankomplex gemäss Gl. 6 sehr leicht



(M = Mn, Re)



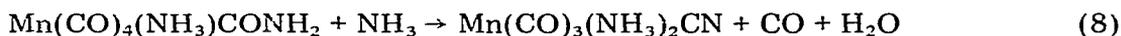
dem Hofmannschen Säureamidabbau unterliegt, erweist sich die entsprechende farblose Rheniumverbindung als verhältnismässig stabil. Dagegen lässt sich bei der Einwirkung von flüssigem NH_3 auf $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{PEt}_3]^+$ selbst bei -70°C die Bildung eines Carbamoylkomplexes nicht beobachten. Vielmehr erfolgt gemäss Gl. 7 quantitative Umsetzung zu $\text{HMn}(\text{CO})_4\text{PEt}_3$ und NH_4NCO . Der auf diesem



Weg erstmals dargestellte Hydridokomplex $\text{HMn}(\text{CO})_4\text{PEt}_3$ stimmt in seinen Eigenschaften und IR-Spektren mit der von Theubert [12] aus $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PEt}_3]$ und verd. H_3PO_4 freigesetzten Verbindung weitgehend überein. Eine zusätzliche Charakterisierung erfolgt durch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, in dem neben den Multipletts der Methyl- und Methylenprotonen der Ethylgruppen (2.1 und 1.5 ppm rel. int. TMS) ein Dublett bei -7.65 ppm rel. int. TMS (δ)

aus dem Molekülion und auf die sich daran anschliessende Decarbonylierung zurückzuführen (Fragmentierungswege C und F).

Im Gegensatz zum $\text{Re}(\text{CO})_5\text{CONH}_2$ erfolgt bereits aus dem Molekülion $\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)\text{CONH}_2^+$ Wasserstoffabspaltung zum Isocyanato-Ion $\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)\text{NCO}^+$ was, unter Berücksichtigung nachfolgender CO-Eliminierungen, zu der Ionenreihe $\text{Mn}(\text{CO})_x(\text{NH}_3)\text{NCO}^+$ ($x = 4-1$) führt (Fragmentierungswege D). Geht dagegen der Wasserstoffabspaltung die primäre NH_3 -Eliminierung zum $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CONH}_2^+$ voraus, so entstehen in der Folge die Fragmente $\text{Mn}(\text{CO})_x\text{NCO}$ ($x = 4-0$) (Fragmentierungsweg E), die sich natürlich auch durch NH_3 -Abspaltung aus den jeweiligen Ionen $\text{Mn}(\text{CO})_x(\text{NH}_3)\text{NCO}^+$ ($x = 4-0$) bilden können. Das gegenüber dem Molekülion um eine CO-Gruppe ärmere Fragment $\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)\text{NH}_2^+$ unterliegt neben der vollständigen Decarbonylierung (Fragmentierungsweg A) einer Wasserabspaltung aus der Carbamoylgruppe zum $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)\text{CN}^+$ (Fragmentierungsweg B), was durch einen entsprechenden metastabilen Übergang ($m^* = 165.5$) gestützt werden kann. Im übrigen ist der Übergang des Säureamids in ein Nitril nicht auf die Vorgänge im Massenspektrometer beschränkt. Vielmehr erfolgt eine ähnliche Reaktion auch dann, wenn $\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)(\text{CONH}_2)$ bei -45°C mit flüssigem NH_3 umgesetzt wird [2] (Gl. 8).



Das Massenspektrum der Rheniumverbindung $\text{Re}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)\text{CONH}_2$ ist bezüglich der auftretenden Fragmentreihen $\text{Re}(\text{CO})_x(\text{NH}_3)\text{NH}_2^+$, $\text{Re}(\text{CO})_x\text{NH}_3^+$ und $\text{Re}(\text{CO})_x\text{NH}_2^+$ ($x = 5-0$) identisch mit dem der analogen Manganverbindung. In wieweit allerdings CN- bzw. NCO-haltige Fragmente entstehen, kann nicht mit Sicherheit gesagt werden, da das Spektrum einerseits sehr intensitätsschwach registriert wird und zudem die zu erwartenden Peaks aufgrund der Isotopenverteilung des Re überlagert werden.

IR-Spektren. $\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)\text{CONH}_2$, $\text{Re}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)\text{CONH}_2$ und $\text{Re}(\text{CO})_4(\text{PEt}_3)\text{CONH}_2$ zeigen sowohl im Festkörper-KBr-Spektrum als auch im CH_2Cl_2 -Lösungsspektrum im wesentlichen jeweils 4 $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen zwischen 2090 und 1935 cm^{-1} (Tab. 3). Damit kann für die 3 genannten Verbindungen eine *cis*-Anordnung der PPh_3 - bzw. PEt_3 -Gruppe und des $-\text{CONH}_2$ -Restes im Koordinationsoktaeder [C_{2v} -Symmetrie ($2A_1 + B_1 + B_2$)] angenommen werden.

Die wesentlich grössere Empfindlichkeit des Mangankomplexes gegenüber den Rheniumverbindungen zeigt sich im Vergleich der Festkörper-KBr- und der Lösungsspektren. Während beim $\text{Re}(\text{CO})_4(\text{L})\text{CONH}_2$ ($\text{L} = \text{PPh}_3, \text{PEt}_3$) keine Anzeichen für eine beginnende Zersetzung zu beobachten sind, können beim $\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)\text{CONH}_2$ Zersetzungserscheinungen, selbst bei Tieftemperaturmessungen bis -80°C , nicht ganz vermieden werden. So treten bei der Manganverbindung neben den in Tab. 3 angegebenen Banden noch weitere schwache Absorptionen bei 2230, 2030 und 1915 cm^{-1} auf. Die erste ist einer $\nu(\text{NCO})$ -Valenzschwingung zuzuordnen. Die charakteristischen Banden der CONH_2 -, PPh_3 - und PEt_3 -Gruppen werden im Festkörperspektrum beobachtet, wobei aber lediglich diejenigen des CONH_2 -Restes in Tab. 3 aufgenommen wurden.

3. Umsetzung kationischer Tetracarbonyl-Komplexe des Mangans und Rheniums mit flüssigem NH_3

Durch erheblich grössere Stabilität zeichnen sich die Carbamoyl-tricarbonyl-

TABELLE 3

 CHARAKTERISTISCHE ABSORPTIONEN VON $\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)\text{CONH}_2$, $\text{Re}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)\text{CONH}_2$ UND $\text{Re}(\text{CO})_4(\text{PEt}_3)\text{CONH}_2$ IM KURZWELLIGEN IR-BEREICH (cm^{-1})

Verbindung	fest/KBr	Lsg./ CH_2Cl_2	Zuordnung
$\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)\text{CONH}_2$	(2230s)		Zers. $\nu(\text{NCO})$
	2075m	2098m	} $\nu(\text{CO})$
	1999st	2002st	
	1963sst(br)	1972sst	
		1960(Sch)	
	1605(Sch) }		} $\nu(\text{>C=O}) +$ } $\nu(\text{>C=N<}) +$ } $\delta(\text{NH}_2)$
1580s-m }	1586m		
1553m	1553m		
$\text{Re}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)\text{CONH}_2$	2090s-m	2095s	} $\nu(\text{CO})$
	2000st	2005st	
	1975sst(br) }	1980sst	
	1942st	1960st	
	1605s		} $\nu(\text{>C=O}) +$ } $\nu(\text{>C=N<}) +$ } $\delta(\text{NH}_2)$
	1578s	1583m	
1583s-m(br)	1552m		
$\text{Re}(\text{CO})_4(\text{PEt}_3)\text{CONH}_2$	2090st	2090m-st	} $\nu(\text{CO})$
	1982sst(br)	2000sst	
	1935sst	1978sst	
		1951st	
	1625s		} $\nu(\text{>C=O}) +$ } $\nu(\text{>C=N<}) +$ } $\delta(\text{NH}_2)$
	1600m		
	1582s	1580m	
	1550m	1550m	
1515m			

Komplexe $\text{M}(\text{CO})_3\text{L}_2\text{CONH}_2$ ($\text{M} = \text{Mn}; \text{Re}; \text{L} = \text{PPh}_3, \text{PEt}_3$) und $\text{M}(\text{CO})_3(\text{D})\text{CONH}_2$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}; \text{D} = \text{bipy}, \text{phen}$) aus, die man durch Umsetzung der kationischen Tetracarbonyl-Verbindungen $[\text{M}(\text{CO})_4\text{L}_2]^+$ bzw. $[\text{M}(\text{CO})_4\text{D}]^+$ bei deutlich erhöhten Reaktionstemperaturen (bei Mn bis -33°C ; bei Re bis 60°C) und längeren Versuchszeiten (bis zu 60 Minuten) darstellen kann. Infolge ihrer relativen Schwerlöslichkeit in flüssigem NH_3 lassen sich die erhaltenen Carbamoylkomplexe vom gleichzeitig entstandenen NH_4PF_6 , das in flüssigem NH_3 bekanntlich als Ammonosäure fungiert, abtrennen. Eine quantitative Bildung der $-\text{CONH}_2$ -Derivate ist nämlich nur dann zu erwarten, wenn die NH_4^+ -Ionen aus dem Gleichgewicht entfernt werden.

Je mehr CO-Gruppen durch Phosphinliganden substituiert sind, umso beständiger ist das betreffende Carbamoylderivat. Deshalb nimmt die Stabilität in der Reihe $\text{Re}(\text{CO})_5\text{CONH}_2$, $\text{Re}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)\text{CONH}_2$, $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2\text{CONH}_2$ merklich zu.

So sind von sämtlichen bisher beschriebenen Komplexen $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2\text{CONH}_2$ und $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2\text{CONH}_2$ am beständigsten; sie lassen sich unter Schutzgasatmosphäre unterhalb 10°C monatelang unzersetzt aufbewahren. Wegen der Schwerlöslichkeit in allen gängigen Solvenzien und der geringen Verdampfbarkeit sind Molmassenbestimmungen und Aufnahmen von $^1\text{H-NMR}$ - und Massenspektren nicht möglich.

Wesentlich unbeständiger sind die jeweiligen PEt_3 -Derivate, $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{PEt}_3)_2$ -

CONH₂ und Re(CO)₃(PEt₃)₂CONH₂. Sie lassen sich leicht verdampfen und sind in CH₂Cl₂, CHCl₃ und Aceton recht gut löslich. Allerdings zersetzen sich solche Lösungen nach kurzer Zeit.

Mn(CO)₃(bipy)CONH₂, Mn(CO)₃(phen)CONH₂ und Re(CO)₃(bipy)CONH₂ stehen bezüglich ihrer Stabilität, Löslichkeit und Flüchtigkeit zwischen den Komplexen M(CO)₃(PPh₃)₂CONH₂ und M(CO)₃(PEt₃)₂CONH₂ (M = Mn, Re). So erhält man im Massenspektrum des Mn(CO)₃(phen)CONH₂ mit sehr geringer Intensität zwar noch die Fragmente Mn(CO)₂(phen)CONH₂⁺ und Mn(phen)CONH₂⁺, im wesentlichen tritt jedoch nur das Spektrum der beiden zweizähligen N-Liganden auf.

Grundsätzlich lassen sich die Chloro-tricarbonyl- und die Carbamoyl-tricarbonyl-Komplexe M(CO)₃L₂Cl und M(CO)₃L₂CONH₂ (L = einzähliger Ligand) miteinander vergleichen, da für beide Verbindungsreihen im Sinne von Fig. 1 die drei Isomeren *fac*, *mer-cis* und *mer-trans* zu diskutieren sind. Wie aus Tab. 4 hervorgeht, sind die CO-Gruppen im allgemeinen *facial* angeordnet. Von Interesse ist, dass sich lediglich Re(CO)₃(PPh₃)₂Cl und Re(CO)₃(PPh₃)₂CONH₂ hinsichtlich ihrer geometrischen Isomerie unterscheiden.

Massenspektrum von M(CO)₃(PEt₃)₂CONH₂ (M = Mn, Re). Das Fragmentierungsverhalten von Mn(CO)₃(PEt₃)₂CONH₂ ist, ausgehend vom Molekülion, durch drei Primärprozesse gekennzeichnet (Schema 3). Während die durch NH₂- bzw. HNCO-Abspaltung entstandenen Ionen Mn(CO)₄(PEt₃)₂⁺ bzw. Mn(CO)₃(PEt₃)₂H⁺ vollständig decarbonyliert werden, können beim weiteren Abbau von Mn(PEt₃)₂CONH₂⁺, neben der CO-Eliminierung zum Mn(PEt₃)₂NH₂⁺, drei weitere Fragmentierungsprozesse unterschieden werden. Hierbei ist die Abspaltung von Wasserstoff bzw. Wasser aus der Carbamoylgruppierung besonders charakteristisch.

Die entsprechende Rheniumverbindung Re(CO)₃(PEt₃)₂CONH₂ kann aufgrund ihres Molekülions eindeutig identifiziert werden. Neben den primären Abspaltungen von CO bzw. NH₂ aus dem Molekülion werden, im Gegensatz zum Mn(CO)₃(PEt₃)₂CONH₂, bereits bei hohen Massen Abbauprodukte des Phosphinliganden beobachtet, was wiederum dazu führt, dass Überlagerungen eine vollständige Interpretation des Massenspektrums unmöglich machen.

IR- und ¹H-NMR-Spektren von M(CO)₃L₂CONH₂ und M(CO)₃(D)CONH₂ (M = Mn, Re; L = PPh₃, PEt₃; D = bipy, phen). Sämtliche Carbamoyl-tricarbonylmangan- bzw. -rhenium-Verbindungen M(CO)₃L₂CONH₂ bzw. M(CO)₃-

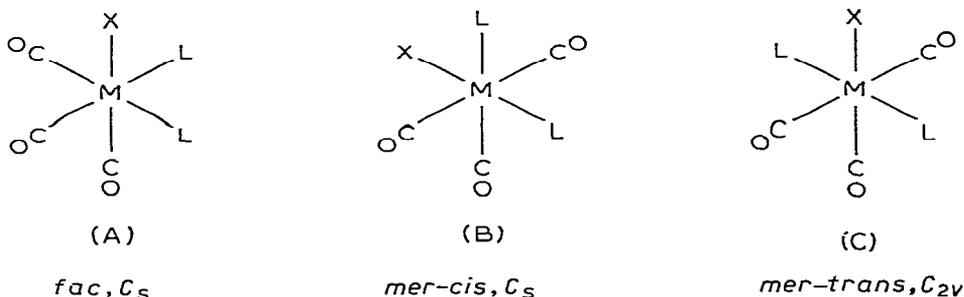


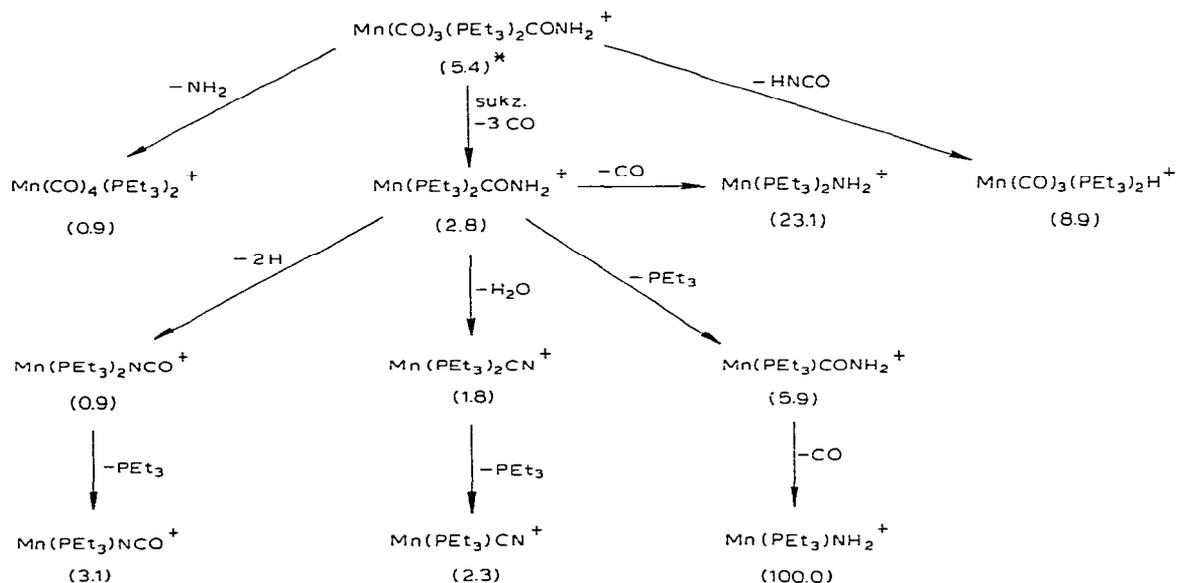
Fig. 1. Strukturmöglichkeiten für M(CO)₃L₂X (L = einzähliger Ligand; X = Cl, CONH₂).

TABELLE 4

ANORDNUNG DER CO-LIGANDEN IN DEN OKTAEDRISCHEN KOMPLEXEN $M(\text{CO})_3\text{L}_2\text{Cl}$, $M(\text{CO})_3(\text{D})\text{Cl}$, $M(\text{CO})_3\text{L}_2\text{CONH}_2$ UND $M(\text{CO})_3(\text{D})\text{CONH}_2$ ($M = \text{Mn, Re}$; $\text{L} = \text{PPh}_3, \text{PEt}_3$; $\text{D} = \text{bipy, phen}$)

Chloro-Komplex	Carbamoyl-Komplex
<i>fac</i> - $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$	<i>mer</i> - $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2\text{CONH}_2$
<i>mer, cis</i> - $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{PEt}_3)_2\text{Cl}$	<i>mer-cis</i> - $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{PEt}_3)_2\text{CONH}_2$
<i>fac</i> - $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{PEt}_3)_2\text{Cl}$	<i>fac</i> - $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{PEt}_3)_2\text{CONH}_2$
<i>fac</i> - $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{bipy})\text{Cl}$	<i>fac</i> - $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{bipy})\text{CONH}_2$
<i>fac</i> - $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy})\text{Cl}$	<i>fac</i> - $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy})\text{CONH}_2$
<i>fac</i> - $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{phen})\text{Cl}$	<i>fac</i> - $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{phen})\text{CONH}_2$

(D)CONH₂ ($M = \text{Mn, Re}$; $\text{L} = \text{PPh}_3, \text{PEt}_3$; $\text{D} = \text{bipy, phen}$) zeigen in ihren CH₂Cl₂-Lösungsspektren jeweils 3 $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen (Tab. 5).

SCHEMA 3. FRAGMENTIERUNGSSCHEMA VON $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{PEt}_3)_2\text{CONH}_2$.

* Relative Intensität (in %) bezogen auf $\text{Mn}(\text{PEt}_3)_2\text{NH}_2^+ = 100\%$

Koordinationspolyeder vom Typ $M(\text{CO})_3\text{L}_2\text{X}$ ($\text{L} = \text{ein- oder zweizähliger Ligand}$, $\text{X} = \text{einzähliger Ligand}$) können bekanntlich in 3 bzw. 2 isomeren Formen vorliegen, die alle jeweils 3 IR-aktive $\nu(\text{CO})$ -Valenzschwingungen zeigen sollten (Fig. 1). Nachdem sich *fac*- und *mer*-Form aufgrund ihrer Intensitätsmuster und den Frequenzabständen der 3 $\nu(\text{CO})$ -Banden unterscheiden lassen [13,14] können den Carbamoyl-tricarbonyl-Komplexen die in Tab. 4 angegebenen Konfigurationen zugeordnet werden.

Die Aufnahme von ¹H-NMR-Spektren dieser Verbindungen gelingt wegen ihrer Zersetzlichkeit nur im Falle von $M(\text{CO})_3(\text{PEt}_3)_2\text{CONH}_2$ ($M = \text{Mn, Re}$) bei -50°C in CDCl_3 . Dabei beobachtet man infolge des ¹⁴N-Quadrupolmoments

TABELLE 5

CHARAKTERISTISCHE ABSORPTIONEN VON $M(\text{CO})_3\text{L}_2\text{CONH}_2$ UND $M(\text{CO})_3(\text{D})\text{CONH}_2$ ($M = \text{Mn}$,
 Re ; $\text{L} = \text{PPh}_3, \text{PEt}_3$; $\text{D} = \text{bipy, phen}$) IM KURZWELLEN IR-BEREICH (cm^{-1})

Verbindung	fest/KBr	Lsg./ CH_2Cl_2	Zuordnung
$\text{Re}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2\text{CONH}_2$	2043m	2046s-m	Zers. } $\nu(\text{CO})$
	2036(Sch)		
	(2003ss)	(2005s-m)	} $\nu(\text{C=O}) +$ $\nu(\text{C=N}) +$ $\delta(\text{NH}_2)$
	1940sst	1942sst	
	1913sst	1920m-st(Sch)	
	1590s		
	1565m		
1535m			
$\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{PEt}_3)_2\text{CONH}_2$	2008s	2018s	} $\nu(\text{CO})$
	1985s-m	1993s-m	
	1916sst	1930sst	
	1884sst	1900st	} $\nu(\text{C=O}) +$ $\nu(\text{C=N}) +$ $\delta(\text{NH}_2)$
	1842s(Sch)	*Nujol	
	1600m(br)		
	1572m*		
	1549s*		
	1505m-st		} $\rho(\text{NH}_2)$
1245s			
$\text{Re}(\text{CO})_3(\text{PEt}_3)_2\text{CONH}_2$	2004st	2018st	} $\nu(\text{CO})$
	1906sst	1923st	
	1870(Sch)	1912st	} $\nu(\text{C=O}) +$ $\nu(\text{C=N}) +$ $\delta(\text{NH}_2)$
	1604s-m		
	1581(Sch)		
	1540m		
1505s			
$\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{bipy})\text{CONH}_2$	(2026(Sch))	(2031s)	Zers. } $\nu(\text{CO})$
	2007(Sch)	2007sst	
	1995st	1917sst	
	1915st	1897sst	
	1885sst		} $\nu(\text{C=O}) +$ $\nu(\text{C=N}) + \delta(\text{NH}_2)$
	1850(Sch)		
	1598m		
	1543m		
$\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy})\text{CONH}_2$	2008(Sch)	2008sst	} $\nu(\text{CO})$
	1998st	(1960s)	
	1906st	1906sst	} $\nu(\text{C=O}) +$ $\nu(\text{C=N}) + \delta(\text{NH}_2)$ $\rho(\text{NH}_2)$
	1878st	1891sst	
	1605s-m		
	1527m		
	1223s		
$\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{phen})\text{CONH}_2$	(2031(Sch))	(2032s)	Zers. } $\nu(\text{CO})$
	1999sst	2005sst	
		(1970ss)	Zers. } $\nu(\text{CO})$
		(1938(Sch))	
	1906sst	1917sst	
	1886sst	1895st	} $\nu(\text{C=O}) +$ $\nu(\text{C=N}) +$ $\delta(\text{NH}_2)$ $\rho(\text{NH}_2)$
	1602s		
	1580s		
1550m			
1215s			

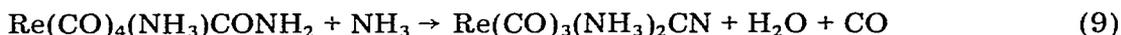
jeweils in erster Näherung für die NH-Protonen ein sehr breites Signal bei ca. 5.7 ppm rel. ext. TMS (δ) und zwei Multipletts bei 1.8 (2H) bzw. 1.1 (3H) ppm für die Protonen der Ethylgruppen. Durch Wechselwirkung mit dem Kernspin des ^{31}P sind die Signale darüber hinaus noch weiter aufgespalten.

II. Reaktionen der neuen Carbamoyl-carbonyl-Komplexe des Mangans und Rheniums

1. Reaktionen mit flüssigem NH_3

Bei der Reaktion von Carbamoyl-carbonyl-Komplexen mit flüssigem NH_3 kann man neben der Bildung von NH_4NCO und Hydrido-carbonyl-Verbindungen in einigen Fällen noch einen dritten Reaktionsweg, nämlich Abspaltung von

H_2O aus der $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$ -Gruppierung beobachten [2]. Von den hierbei entstehenden Cyanokomplexen kann nach neuen Untersuchungen nur das Cyano-diammin-tricarbonyl-rhenium(+I) $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_2\text{CN}$ [15], als gesichert angesehen werden (Gl. 9).



In diesem Zusammenhang wird nochmals auf die Massenspektren von $\text{M}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)\text{CONH}_2$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$) verwiesen, in denen Fragmente mit der CN-Gruppe auftreten (siehe Schema 2).

2. Umsetzung mit HCl

Wie alle bisher bekannten Carbamoylverbindungen [1,2,16–19] setzen sich auch die in dieser Arbeit beschriebenen Komplexe ohne Ausnahme mit gasförmigem HCl unter Rückbildung der betreffenden kationischen Ausgangsverbindungen um (Gl. 10).



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

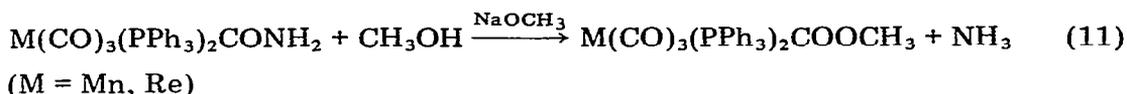
Diese Reaktionen gleichen den entsprechenden Umsetzungen von Carboalkoxo-Komplexen mit HCl [20], bei denen ebenfalls die kationischen Ausgangsverbindungen zurückgewonnen werden.

Im allgemeinen laufen diese Reaktionen in benzolischer Suspension bereits bei Raumtemperatur in wenigen Minuten quantitativ ab. Lediglich bei den extrem empfindlichen Komplexen $\text{Re}(\text{CO})_5\text{CONH}_2$ und $\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)\text{CONH}_2$ empfiehlt es sich, die Umsetzungen zur Vermeidung vorzeitiger Zersetzung bei -50°C in ätherischer Suspension vorzunehmen.

3. Umsetzung mit CH_3OH

Nachdem Angelici [10] Carbamoyl-carbonyl-Komplexe mit der CONHR-Gruppe, reversibel in die entsprechenden Carboalkoxoderivate überführen konnte, wurden solche Veresterungen nun auch mit den CONH_2 -Komplexen

$M(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2\text{CONH}_2$ ($M = \text{Mn, Re}$) durchgeführt (Gl. 11), wobei katalytische



Mengen von NaOCH_3 die Umsetzung beschleunigen. Die so erhaltenen Carboalkoxokomplexe sind mit den von Kruck und Noack [20] aus $[M(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2]^+$ ($M = \text{Mn, Re}$) und CH_3OH dargestellten Estern identisch. Die Umwandlung des Esters in den Carbamoylkomplex, wie sie Angelici [10] mit Aminen gelang, konnte mit NH_3 selbst bei 120°C in flüssigem NH_3 nicht beobachtet werden, was auf die im Vergleich zu Aminen schwächere Basizität des NH_3 zurückzuführen ist.

Experimentelles

Wegen der Durchführung der Versuche wird auf die früher beschriebene Experimentiertechnik in flüssigem NH_3 verwiesen [21]. Die Massen-, IR- und NMR-Spektren wurden mit den folgenden Geräten aufgenommen: Varian CH 5 (Direkteinlass, 70 eV); Beckman IR 7; Jeol JNM-C-60HL bzw. Jeol JNMPS 100 PFT.

(1) Darstellung der kationischen Ausgangsverbindungen

Die Verbindungen $[\text{Mn}(\text{CO})_6]\text{FeCl}_4$ [7], $[\text{Re}(\text{CO})_6]\text{Cl} \cdot \text{HCl}$ [7], $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{PPh}_3]\text{AlCl}_4$ [22], $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2]\text{AlCl}_4$ [22], $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2]\text{AlCl}_4$ [22] und $[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{phen}]_2\text{Zn}_2\text{Cl}_6$ [22] werden nach den in der Literatur beschriebenen Methoden dargestellt. Zur Bildung der beständigeren, schwerlöslichen PF_6^- -Salze werden diese aus Methanol mit wässriger NH_4PF_6 -Lösung gefällt, mit H_2O nachgewaschen und aus Aceton/Äther umkristallisiert.

Nach dem gleichen Verfahren werden auch die noch nicht bekannten Kationkomplexe $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{PPh}_3]\text{AlCl}_4$, $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{PEt}_3]\text{AlCl}_4$, $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{PEt}_3]\text{FeCl}_4$, $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{PEt}_3)_2]\text{AlCl}_4$, $[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{bipy}]_2\text{Zn}_2\text{Cl}_6$ und $[\text{Re}(\text{CO})_4\text{bipy}]_2\text{Zn}_2\text{Cl}_6$ im Glaseinsatz eines Rotationsautoklaven aus den entsprechenden kovalenten, um eine CO-Gruppe ärmeren, substituierten Chlorocarbonylverbindungen und einem Halogenacceptor, wie AlCl_3 , FeCl_3 oder ZnCl_2 bei 300–350 bar CO-Druck dargestellt, wobei im Falle des $[M(\text{CO})_5\text{PEt}_3]^+$ ($M = \text{Mn, Re}$) ein Zusatz von 5 ml Benzol erforderlich ist.

$[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{PEt}_3)_2]\text{AlCl}_5$ kann aus $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{PEt}_3)_2\text{Cl}$ und AlCl_3 im Schlenkrohr erhalten werden, wenn man in die benzolische Lösung bei Raumtemperatur trockenes CO-Gas einleitet. Analysenergebnisse und Ausbeuten der neuen kationischen Komplexe sind in Tab. 6 zusammengefasst.

Die für die Synthese von $[M(\text{CO})_4(\text{PEt}_3)_2]^+$ ($M = \text{Mn, Re}$) benötigten, in der Literatur noch nicht beschriebenen Ausgangsverbindungen $M(\text{CO})_3(\text{PEt}_3)_2\text{Cl}$ erhält man durch Umsetzung von 10 mmol $M(\text{CO})_5\text{Cl}$ in 60 ml Äthanol mit 21 mmol frisch destilliertem PEt_3 bei 60°C (Mn) bzw. 80°C (Re). Nach 2 Stdn. wird das Lösungsmittel abgezogen, der ölige Kristallbrei mit wenig kaltem Äther und Petroläther gewaschen und aus CHCl_3 /Petroläther bei -20°C umgefällt.

(2) Darstellung der Carbamoyl-carbonyl-Komplexe

Die für die Darstellung der beschriebenen Carbamoyl-carbonyl-Verbindungen

TABELLE 6

ANALYSEN UND AUSBEUTEN NEUER KATIONISCHER KOMPLEXE DES Mn UND Re (PPh₃ = P(C₆H₅)₃; PEt₃ = P(C₂H₅)₃; bipy = C₁₀H₈N₂)

Verbindungen	Analysen gef. (ber.) (%)					Ausbeuten (%)
	C	H	M ^a	N	P	
[Re(CO) ₅ PPh ₃]PF ₆	37.38 (37.66)	2.03 (2.04)	24.94 (25.40)		8.27 (8.45)	65
[Mn(CO) ₅ PEt ₃]PF ₆	29.27 (28.88)	3.24 (3.21)	11.83 (12.01)		13.25 (13.55)	70
[Re(CO) ₅ PEt ₃]PF ₆	22.11 (22.40)	2.48 (2.54)	31.91 (31.55)		— (15.19)	50
[Mn(CO) ₄ (PEt ₃) ₂]PF ₆	34.47 (35.07)	5.22 (5.48)	10.23 (10.03)		16.59 (16.99)	90
[Re(CO) ₄ (PEt ₃) ₂]PF ₆	28.35 (28.29)	4.16 (4.42)	27.70 (27.44)		13.65 (13.70)	70
[Mn(CO) ₄ bipy]PF ₆	35.30 (35.96)	1.73 (1.71)	11.94 (11.75)	5.99 (5.96)	6.59 (6.63)	50
[Re(CO) ₄ bipy]PF ₆	29.19 (28.18)	1.34 (1.34)	31.26 (31.09)	4.63 (4.69)	5.02 (5.17)	50

^a M = Mn, Re.

des Mn und Re gewählten Einwaagen und Reaktionsbedingungen sind aus Tab. 7 ersichtlich. Unterhalb -33°C arbeitet man in einer Tauchfritte, oberhalb -33°C in dickwandigen Einschlussrohren. Zur Vermeidung von Zersetzungen dürfen die angegebenen Versuchstemperaturen, auch während des Nachwaschens mit flüssigem NH₃, keinesfalls überschritten werden. Analysen, rel. Molmassen, Ausbeuten und Farben sind Tab. 8 zu entnehmen.

TABELLE 7

EINWAAGEN UND VERSUCHSBEDINGUNGEN FÜR DIE DARSTELLUNG DER CARBAMOYL-CARBONYL-KOMPLEXE DES MANGANS UND RHENIUMS (IN JEWEILS 20 ml FLÜSS. NH₃)

Darstellung von	Einwaagen	Reaktionsbedingungen Temp. (°C)/ Zeit (min)
Re(CO) ₅ CONH ₂	1.495 g (3.51 mmol) [Re(CO) ₆]Cl · HCl	—80/10
Mn(CO) ₄ (PPh ₃)CONH ₂	1.230 g (2.04 mmol) [Mn(CO) ₅ PPh ₃]PF ₆	—70/10
Re(CO) ₄ (PPh ₃)CONH ₂	1.275 g (1.74 mmol) [Re(CO) ₅ PPh ₃]PF ₆	—70/20
Re(CO) ₄ (PEt ₃)CONH ₂	0.335 g (0.49 mmol) [Re(CO) ₅ PEt ₃]PF ₆	—60/20
Mn(CO) ₃ (PPh ₃) ₂ CONH ₂	1.545 g (1.85 mmol) [Mn(CO) ₄ (PPh ₃) ₂]PF ₆	—33/20
Re(CO) ₃ (PPh ₃) ₂ CONH ₂	1.530 g (1.58 mmol) [Re(CO) ₄ (PPh ₃) ₂]PF ₆	50/60
Mn(CO) ₃ (PEt ₃) ₂ CONH ₂	1.380 g (2.52 mmol) [Mn(CO) ₄ (PEt ₃) ₂]PF ₆	—33/40
Re(CO) ₃ (PEt ₃) ₂ CONH ₂	1.225 g (1.81 mmol) [Re(CO) ₄ (PEt ₃) ₂]PF ₆	60/60
Mn(CO) ₃ (bipy)CONH ₂	1.245 g (2.66 mmol) [Mn(CO) ₄ bipy]PF ₆	—50/30
Re(CO) ₃ (bipy)CONH ₂	1.430 g (2.39 mmol) [Re(CO) ₄ bipy]PF ₆	20/60
Mn(CO) ₃ (phen)CONH ₂	1.170 g (2.38 mmol) [Mn(CO) ₄ phen]PF ₆	—50/30

TABELLE 8

ANALYSEN, RELATIVE MOLMASSEN, AUSBEUTEN UND FARBEN DER CARBAMOYL-CARBONYL-KOMPLEXE (PPh₃ = P(C₆H₅)₃; PEt₃ = P(C₂H₅)₃; bipy = C₁₀H₈N₂; phen = C₁₂H₈N₂)

Verbindungen	Analysen gef. (ber.) (%)						Rel. Molmasse gef. (ber.)	Ausbeuten (%)	Farbe
	C	H	M ^a	N	P				
Re(CO) ₃ CONH ₂	18.74 (19.44)	0.32 (0.54)	50.54 (50.28)	2.89 (3.78)			(370.31)	30	farblos
Mn(CO) ₄ (PPh ₃)CONH ₂	57.31 (58.36)	3.22 (3.59)	11.42 (11.60)	2.65 (2.95)	6.28 (6.54)		(473.32)	40	hellgelb
Re(CO) ₄ (PPh ₃)CONH ₂	45.85 (45.69)	2.88 (2.81)	31.02 (30.80)	1.91 (2.31)	5.45 (5.13)		(606.60)	55	farblos
Mn(CO) ₃ (PPh ₃) ₂ CONH ₂	68.19 (67.89)	4.77 (4.53)	7.90 (7.77)	1.95 (1.98)	8.97 (8.76)		(707.60)	90	hellgelb
Re(CO) ₃ (PPh ₃) ₂ CONH ₂	57.98 (57.31)	3.82 (3.81)	22.43 (22.19)	1.53 (1.66)	7.69 (7.39)		(838.88)	90	farblos
Mn(CO) ₃ (PEt ₃) ₂ CONH ₂	45.52 (45.82)	7.73 (7.63)	12.89 (13.11)	3.02 (3.34)	15.01 (14.79)		445 (419.32)	70	hellgelb
Re(CO) ₃ (PEt ₃) ₂ CONH ₂	34.71 (34.89)	5.87 (5.81)	34.05 (33.82)	2.63 (2.54)	11.31 (11.25)		578 (650.60)	70	farblos
Mn(CO) ₃ (bipy)CONH ₂	48.37 (49.57)	3.03 (2.97)	16.01 (16.19)	12.55 (12.39)			(339.19)	70	orangerot
Re(CO) ₃ (bipy)CONH ₂	35.61 (35.73)	2.10 (2.12)	39.71 (39.58)	8.68 (8.92)			(470.47)	80	orange
Mn(CO) ₃ (phen)CONH ₂	53.19 (52.90)	3.09 (2.75)	15.66 (15.12)	12.67 (11.61)			(363.21)	60	orangerot

^aM = Mn, Re.

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 H. Behrens, E. Lindner und P. Pässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **365** (1969) 137.
- 2 H. Behrens, E. Lindner, D. Maertens, P. Wild und R.J. Lampe, *J. Organometal. Chem.*, **34** (1972) 367.
- 3 H. Krohberger, H. Behrens und J. Ellermann, *J. Organometal. Chem.*, **46** (1972) 139.
- 4 J. Ellermann, H. Behrens und H. Krohberger, *J. Organometal. Chem.*, **46** (1972) 116.
- 5 A. Pfister, H. Behrens und M. Moll, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **428** (1977) 53.
- 6 H. Behrens und E. Ruyter, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **349** (1967) 258.
- 7 Th. Kruck und M. Noack, *Chem. Ber.*, **96** (1963) 3028.
- 8 Th. Kruck und M. Höfler, *Chem. Ber.*, **96** (1963) 3035.
- 9 H. Behrens, E. Ruyter und H. Wakamatsu, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **349** (1967) 241.
- 10 R.W. Brink und R.J. Angelici, *Inorg. Chem.*, **12** (1973) 1062.
- 11 E. Pitcher und F.G.A. Stone, *Spectrochim. Acta*, **18** (1962) 585.
- 12 F. Theubert, Dissertation T.H. München, 1961.
- 13 L.E. Orgel, *Inorg. Chem.*, **1** (1962) 25.
- 14 F.A. Cotton, *Inorg. Chem.*, **3** (1964) 702.
- 15 H. Behrens, E. Lindner und P. Pässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **361** (1968) 125.
- 16 D.M. Chipman und R.A. Jacobson, *Inorg. Chim. Acta*, **1** (1967) 393.
- 17 R.J. Angelici und D.L. Denton, *Inorg. Chim. Acta*, **2** (1968) 3.
- 18 R.J. Angelici und A.E. Kruse, *J. Organometal. Chem.*, **22** (1970) 461.
- 19 L. Busetto und R.J. Angelici, *Inorg. Chim. Acta*, **2** (1968) 391.
- 20 Th. Kruck und M. Noack, *Chem. Ber.*, **97** (1964) 1693.
- 21 H. Behrens und J. Vogel, *Chem. Ber.*, **96** (1963) 2220.
- 22 R.J. Angelici und L.J. Blacik, *Inorg. Chem.*, **11** (1972) 1754.
- 23 H. Behrens, A. Pfister, M. Moll und E. Sepp, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **428** (1977) 61.