

## 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

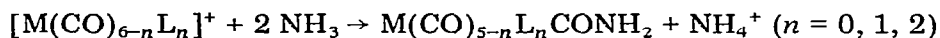
HELMUT BEHRENS\*, RALF-JÜRGEN LAMPE, PETER MERBACH und MATTHIAS  
 MOLL

*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  $\text{M}(\text{CO})_3(\text{D})\text{CONH}_2$  ( $\text{M} = \text{Mn, Re}$ ;  $\text{L} = \text{PPh}_3$ ,  $\text{PEt}_3$ ;  $\text{D} = \text{bipy, phen}$ ) 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  $[\text{M}(\text{CO})_4\text{D}]^+$  ( $\text{M} = \text{Mn, Re}$ ;  $\text{L} = \text{PPh}_3$ ,  $\text{PEt}_3$ ;  $\text{D} = \text{bipy, phen}$ ) with liquid  $\text{NH}_3$  with concomitant deprotonation:



and

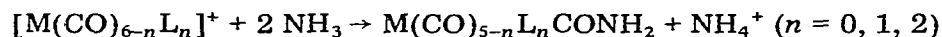


The stability of the above-mentioned carbamoyl carbonyl complexes increases from the penta- to the tetra- to the tri-carbonyl derivatives. In all cases the rhenium compounds are much more stable than the corresponding manganese complexes. Whereas the carbamoyl compound  $\text{Re}(\text{CO})_4(\text{PEt}_3)\text{CONH}_2$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



und



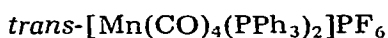
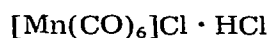
unter Protonenabspaltung die entsprechenden kovalenten Carbamoyl-carbonyl-Verbindungen  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{CONH}_2$ , *cis*- $\text{M}(\text{CO})_4(\text{L})\text{CONH}_2$ ,  $\text{M}(\text{CO})_3(\text{L})_2\text{CONH}_2$  und  $\text{M}(\text{CO})_3(\text{D})\text{CONH}_2$ . Die Beständigkeit 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  $\text{NH}_3$  die Carbamoylverbindung  $\text{Re}(\text{CO})_4(\text{PEt}_3)\text{CONH}_2$  noch isoliert werden kann, unterliegt der entsprechende Mangan-komplex bereits bei  $-70^\circ\text{C}$  dem Hofmannschen Säureamidabbau unter Bildung von  $\text{HMn}(\text{CO})_4\text{PEt}_3$  und  $\text{NH}_4\text{NCO}$ . Die neuen hexakoordinierten Carbamoyl-carbonyl-Komplexe werden IR-spektroskopisch, teilweise auch massen- und  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch untersucht. Schliesslich wird das Reaktionsverhalten der untersuchten Carbamoyl-carbonyl-Komplexe gegenüber flüssigem  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCl}$  und  $\text{CH}_3\text{OH}$  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  $\text{NH}_3$  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  $\text{KNH}_2$  mit  $\text{CO}$  in flüssigem  $\text{NH}_3$ , bei denen je nach Reaktionsbedingungen  $\text{HCONHK}$  und  $\text{HCONH}_2$  bzw.  $\text{KNCO}$  und  $\text{H}_2$  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  $\text{NH}_3$  werden die folgenden kationischen Komplexe eingesetzt:

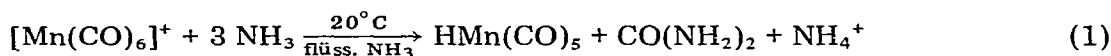


$[\text{Re}(\text{CO})_6]\text{Cl} \cdot \text{HCl}$	<i>trans</i> - $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$
$[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{PPh}_3]\text{PF}_6$	<i>trans</i> - $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{PEt}_3)_2]\text{PF}_6$
$[\text{Re}(\text{CO})_5\text{PPh}_3]\text{PF}_6$	<i>cis</i>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

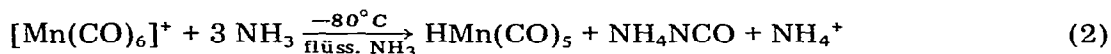
Während die IR-Daten von  $[\text{Mn}(\text{CO})_6]\text{Cl} \cdot \text{HCl}$  [7],  $[\text{Re}(\text{CO})_6]\text{Cl} \cdot \text{HCl}$  [7],  $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{PPh}_3]\text{PF}_6$  [7],  $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$  [7],  $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$  [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 $\text{NH}_3$

Bereits 1967 untersuchten Behrens und Mitarbeiter [9] die Umsetzung des  $[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$ -Kations mit flüssigem  $\text{NH}_3$  bei  $20^\circ\text{C}$ , die gemäss Gl. 1 zu  $\text{HMn}(\text{CO})_5$



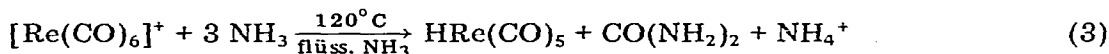
und Harnstoff führt. Dabei wurde schon damals die Bildung der Carbamoylpentacarbonyl-Verbindung  $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{CONH}_2$  als Zwischenstufe postuliert. Da aufgrund früherer Untersuchungen [3,5] die Isolierung instabiler Carbamoylverbindungen nur bei tiefen Temperaturen zu erwarten ist, haben wir  $[\text{Mn}(\text{CO})_6]\text{Cl} \cdot \text{HCl}$  nun auch bei  $-80^\circ\text{C}$  mit flüssigem  $\text{NH}_3$  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  $\text{NH}_4\text{NCO}$  gebildet.

Es ist somit anzunehmen, dass die  $\text{CONH}_2$ -Gruppe in Analogie zum Hofmannschen Säureamidabbau zu  $\text{NCO}^-$  oxidiert wird.

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



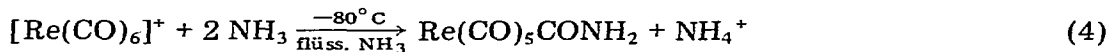
Dagegen erhält man bei  $-80^\circ\text{C}$  und einer Reaktionsdauer von höchstens 10 Minuten die farblose, äusserst instabile, in flüssigem  $\text{NH}_3$  bei  $-80^\circ\text{C}$  relativ schwer-

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 ( $\text{cm}^{-1}$ )

Verbindung	Lsg./ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$	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

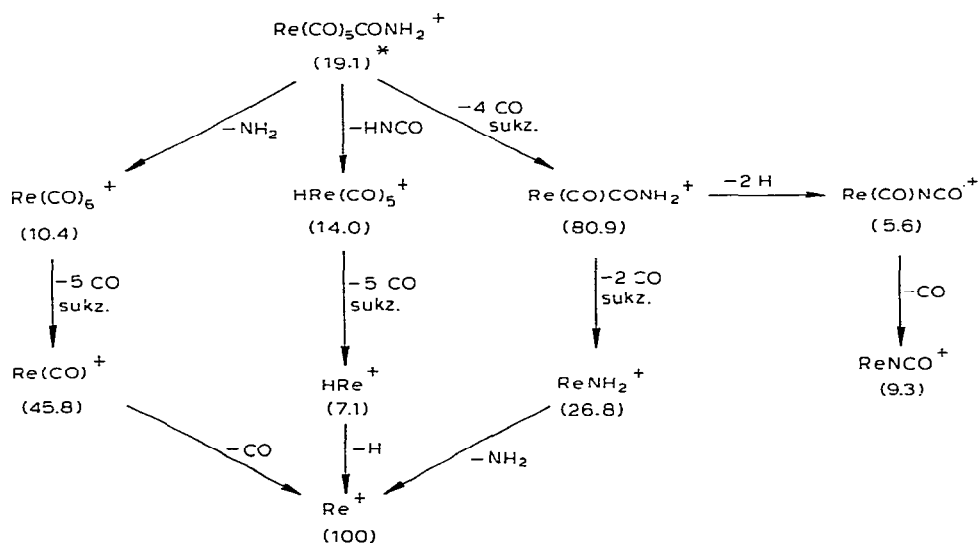


durch ihr Massen-, IR-, und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum eindeutig charakterisieren lässt.

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  $\text{NH}_2\text{CH}_3$  im Molverhältnis 1 : 1 analysenrein darstellen. Charakteristisch ist der grosse Stabilitätsunterschied zwischen den Komplexen mit der  $\text{CONH}_2$ - und der  $\text{CONHCH}_3$ -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  $\text{ReNH}_2^+$  führt, steht die primäre Abspaltung der  $\text{NH}_2$ -Gruppierung, wobei durch anschließende Decarbonylierung die Ionen  $\text{Re}(\text{CO})_x^+$  ( $x = 6-0$ ) entstehen. In einem dritten Betrachtungsweg wird aus dem Molekülion  $\text{HNCO}$  abgespalten, was unter Berücksichtigung anschließender CO-Eliminierungen zu den Ionen  $\text{Re}(\text{CO})_x\text{H}^+$  ( $x = 5-0$ ) führt. Die Abspaltung von  $\text{HNCO}$  steht in bemerkenswertem Einklang damit, dass auch bei der Umsetzung von  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{CONH}_2$  mit flüssigem  $\text{NH}_3$   $\text{NH}_4\text{NCO}$  bzw. bei höherer Temperatur  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  entsteht. Die Annahme, dass die  $\text{CONH}_2$ -Gruppe in Analogie zum Hofmannschen Säureamidabbau leicht zu  $\text{NCO}^-$  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  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösungsspektrum im wesentlichen 3  $\nu(\text{CO})$ -Banden ( $C_{4v}$ ). Die zusätzliche Schulter bei  $2070 \text{ cm}^{-1}$  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  $1545 \text{ cm}^{-1}$  den Schwingungen der  $\text{CONH}_2$ -Gruppe zugeordnet. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{CONH}_2$  in

TABELLE 2

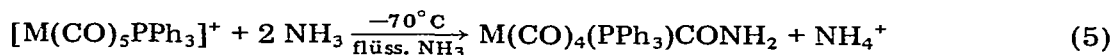
CHARAKTERISTISCHE ABSORPTIONEN VON  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{CONH}_2$  IM KURZWELLIGEN IR-BEREICH ( $\text{cm}^{-1}$ )

	fest/KBr	Lsg./ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$	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		

$\text{CDCl}_3$  bei  $-50^\circ\text{C}$  zeigt ein breites Signal bei 6.5 ppm rel. ext. TMS ( $\delta$ ), das nach einer Linienanalyse zweifelsfrei den NH-Protonen zuzuordnen ist.

## 2. Umsetzung kationischer Pentacarbonyl-Komplexe des Mangans und Rheniums mit flüssigem $\text{NH}_3$

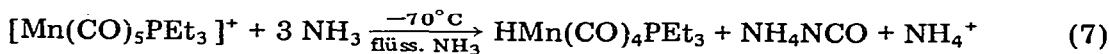
Die beiden Carbamoyl-ammin-tetracarbonyl-Komplexe *cis*- $\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)\text{CONH}_2$  und *cis*- $\text{Re}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)\text{CONH}_2$  konnten schon früher aus  $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}$  bzw.  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$  in flüssigem  $\text{NH}_3$  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  $\text{NH}_3$  (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  $\text{NH}_3$  auf  $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{PEt}_3]^+$  selbst bei  $-70^\circ\text{C}$  die Bildung eines Carbamoylkomplexes nicht beobachten. Vielmehr erfolgt gemäss Gl. 7 quantitative Umsetzung zu  $\text{HMn}(\text{CO})_4\text{PEt}_3$  und  $\text{NH}_4\text{NCO}$ . 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.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  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 ( $\delta$ )

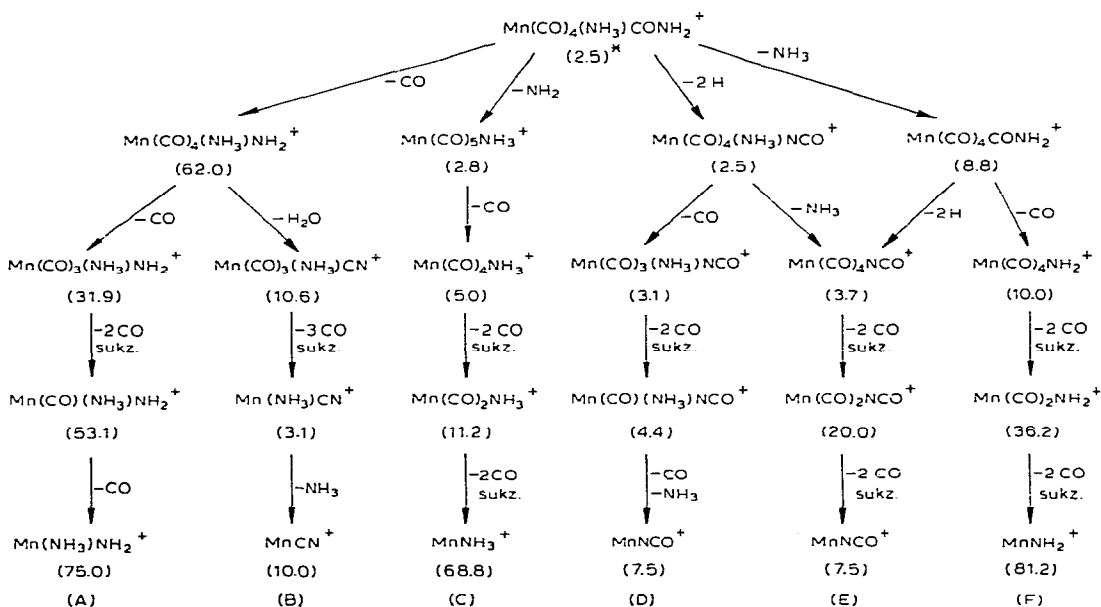
( $J(\text{PH})$  36 Hz) für den Hydridwasserstoff auftritt.

Die wesentlich grössere Beständigkeit der Carbamoyl-carbonyl-Komplexe des Rheniums gegenüber denjenigen des Mangans zeigt sich auch bei der Reaktion von  $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{PEt}_3]^+$  mit flüssigem  $\text{NH}_3$ , bei der sich bei  $-80^\circ\text{C}$  die schwerlösliche Carbamoylverbindung  $\text{cis-Re}(\text{CO})_4(\text{PEt}_3)\text{CONH}_2$  isolieren lässt. Allerdings erfolgt bei  $-33^\circ\text{C}$  auch hier wieder Bildung von  $\text{HRe}(\text{CO})_4\text{PEt}_3$  und  $\text{NH}_4\text{NCO}$ .

Massenspektren von  $\text{cis-Re}(\text{CO})_4(\text{PEt}_3)\text{CONH}_2$  und  $\text{cis-M}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)\text{CONH}_2$  ( $M = \text{Mn}, \text{Re}$ ). Während von den  $\text{PPh}_3$ -substituierten Carbamoyl-Komplexen  $\text{cis-M}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)\text{CONH}_2$  ( $M = \text{Mn}, \text{Re}$ ) wegen der Zersetzung im Massenspektrometer keine Spektren erhalten werden konnten, wird beim  $\text{Re}(\text{CO})_4(\text{PEt}_3)\text{CONH}_2$  ( $\text{Et} = \text{C}_2\text{H}_5$ ), ausgehend vom Molekülion, die vollständige Decarbonylierung beobachtet. Auf eine primäre Abspaltung der Amidgruppe und anschließende CO-Eliminierung weisen insbesondere die Ionen  $\text{Re}(\text{CO})_x\text{PEt}_3^+$  ( $x = 5-3$ ) hin. Im übrigen treten bereits im oberen Massenbereich zahlreiche Fragmente auf, die auf Abbauprozesse des  $\text{PEt}_3$ -Liganden zurückzuführen sind. Dementsprechend führt die Abspaltung von  $\text{C}_2\text{H}_5$ , sowie der massengleichen  $\text{C}_2\text{H}_4$ - und CO-Gruppen, zu Überlagerungen der Fragmente, so dass eine zweifelsfreie Interpretation nicht möglich ist.

Da von Tetracarbonyl-carbamoyl-Komplexen des Mangans und Rheniums in der Literatur keine Massenspektren bekannt sind, soll im folgenden das Fragmentierungsverhalten, speziell von  $\text{cis-Mn}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)\text{CONH}_2$  beschrieben werden (Schema 2).

SCHEMA 2. FRAGMENTIERUNGSSCHEMA VON  $\text{cis-Mn}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)\text{CONH}_2^+$ .

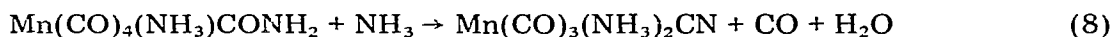


\* Relative Intensität (in %) bezogen auf  $\text{Mn} = 100\%$

Wie zu erwarten, werden primär sämtliche CO-Liganden schrittweise eliminiert (Fragmentierungsweg A). Die Bruchstücke  $\text{Mn}(\text{CO})_x\text{NH}_3^+$  und  $\text{Mn}(\text{CO})_x\text{NH}_2^+$  ( $x = 5-0$ ) sind dagegen auf die Abspaltung der  $\text{NH}_2$ - bzw.  $\text{NH}_3$ -Gruppe

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  $\text{NH}_3$ -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  $\text{NH}_3$ -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  $-45^\circ\text{C}$  mit flüssigem  $\text{NH}_3$  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  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösungsspektrum im wesentlichen jeweils 4  $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen zwischen 2090 und  $1935\text{ cm}^{-1}$  (Tab. 3). Damit kann für die 3 genannten Verbindungen eine *cis*-Anordnung der  $\text{PPh}_3$ - bzw.  $\text{PEt}_3$ -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  $-80^\circ\text{C}$ , nicht ganz vermieden werden. So treten bei der Manganverbindung neben den in Tab. 3 angegebenen Banden noch weitere schwache Absorptionen bei 2230, 2030 und  $1915\text{ cm}^{-1}$  auf. Die erste ist einer  $\nu(\text{NCO})$ -Valenzschwingung zuzuordnen. Die charakteristischen Banden der  $\text{CONH}_2$ -,  $\text{PPh}_3$ - und  $\text{PEt}_3$ -Gruppen werden im Festkörperspektrum beobachtet, wobei aber lediglich diejenigen des  $\text{CONH}_2$ -Restes in Tab. 3 aufgenommen wurden.

### 3. Umsetzung kationischer Tetracarbonyl-Komplexe des Mangans und Rheniums mit flüssigem $\text{NH}_3$

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 ( $\text{cm}^{-1}$ )

Verbindung	fest/KBr	Lsg./ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$	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) } 1580s-m } 1553m }	1586m 1553m	} $\nu(\text{>C=O}) +$ } $\nu(\text{>C=N<}) +$ } $\delta(\text{NH}_2)$
	$\text{Re}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)\text{CONH}_2$	2090s-m	2095s
2000st		2005st	
1975sst(br) } 1942st }		1980sst 1960st	
1605s			
1578s		1583m	} $\nu(\text{>C=O}) +$ } $\nu(\text{>C=N<}) +$ } $\delta(\text{NH}_2)$
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		
	1600m		} $\nu(\text{>C=O}) +$ } $\nu(\text{>C=N<}) +$ } $\delta(\text{NH}_2)$
	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  $-33^\circ\text{C}$ ; bei Re bis  $60^\circ\text{C}$ ) und längeren Versuchszeiten (bis zu 60 Minuten) darstellen kann. Infolge ihrer relativen Schwerlöslichkeit in flüssigem  $\text{NH}_3$  lassen sich die erhaltenen Carbamoylkomplexe vom gleichzeitig entstandenen  $\text{NH}_4\text{PF}_6$ , das in flüssigem  $\text{NH}_3$  bekanntlich als Ammonosäure fungiert, abtrennen. Eine quantitative Bildung der  $-\text{CONH}_2$ -Derivate ist nämlich nur dann zu erwarten, wenn die  $\text{NH}_4^+$ -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  $10^\circ\text{C}$  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  $\text{PEt}_3$ -Derivate,  $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{PEt}_3)_2$ -

CONH<sub>2</sub> und Re(CO)<sub>3</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub>. Sie lassen sich leicht verdampfen und sind in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub> und Aceton recht gut löslich. Allerdings zersetzen sich solche Lösungen nach kurzer Zeit.

Mn(CO)<sub>3</sub>(bipy)CONH<sub>2</sub>, Mn(CO)<sub>3</sub>(phen)CONH<sub>2</sub> und Re(CO)<sub>3</sub>(bipy)CONH<sub>2</sub> stehen bezüglich ihrer Stabilität, Löslichkeit und Flüchtigkeit zwischen den Komplexen M(CO)<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub> und M(CO)<sub>3</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub> (M = Mn, Re). So erhält man im Massenspektrum des Mn(CO)<sub>3</sub>(phen)CONH<sub>2</sub> mit sehr geringer Intensität zwar noch die Fragmente Mn(CO)<sub>2</sub>(phen)CONH<sub>2</sub><sup>+</sup> und Mn(phen)CONH<sub>2</sub><sup>+</sup>, 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)<sub>3</sub>L<sub>2</sub>Cl und M(CO)<sub>3</sub>L<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub> (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)<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl und Re(CO)<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub> hinsichtlich ihrer geometrischen Isomerie unterscheiden.

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

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

*IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von M(CO)<sub>3</sub>L<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub> und M(CO)<sub>3</sub>(D)CONH<sub>2</sub> (M = Mn, Re; L = PPh<sub>3</sub>, PEt<sub>3</sub>; D = bipy, phen).* Sämtliche Carbamoyl-tricarbonylmangan- bzw. -rhenium-Verbindungen M(CO)<sub>3</sub>L<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub> bzw. M(CO)<sub>3</sub>-

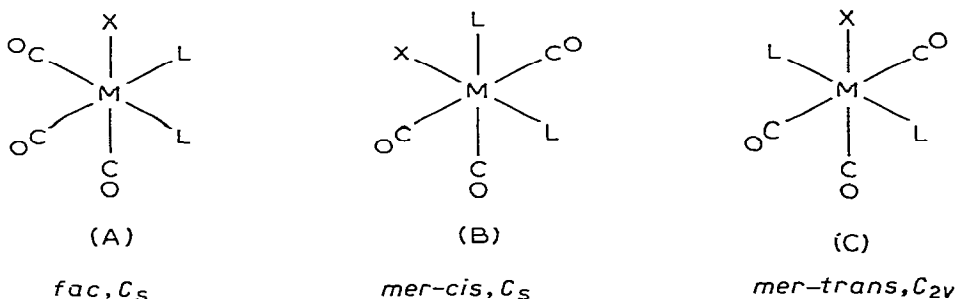


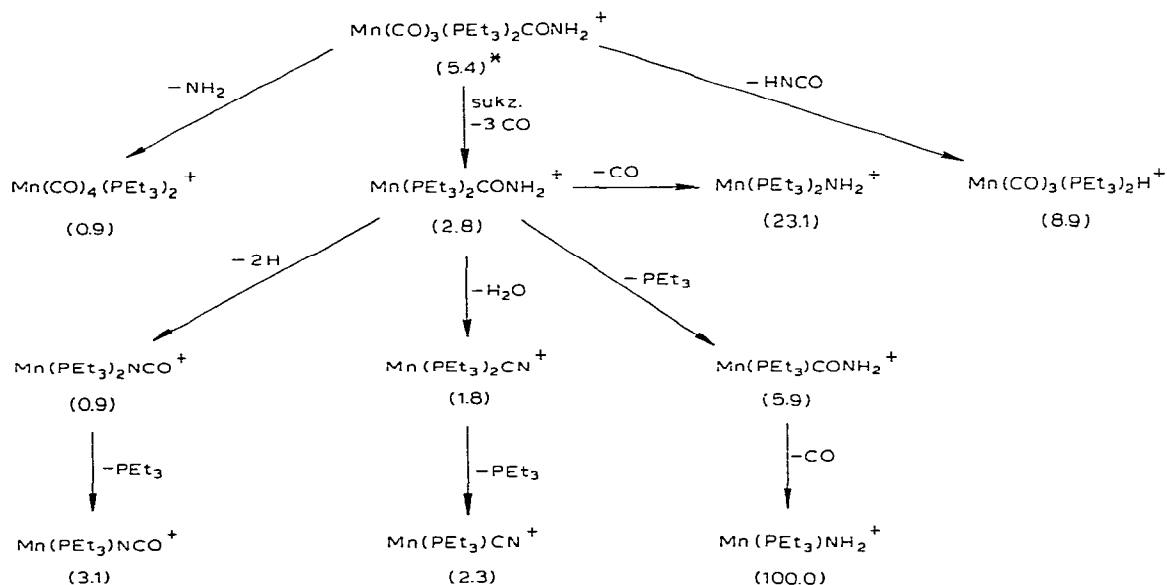
Fig. 1. Strukturmöglichkeiten für M(CO)<sub>3</sub>L<sub>2</sub>X (L = einzähliger Ligand; X = Cl, CONH<sub>2</sub>).

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)CONH<sub>2</sub> ( $M = \text{Mn, Re}$ ;  $\text{L} = \text{PPh}_3, \text{PEt}_3$ ;  $\text{D} = \text{bipy, phen}$ ) zeigen in ihren CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-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 <sup>1</sup>H-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  $-50^\circ\text{C}$  in  $\text{CDCl}_3$ . Dabei beobachtet man infolge des <sup>14</sup>N-Quadrupolmoments

TABELLE 5

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

Verbindung	fest/KBr	Lsg./ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$	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)	} $\nu(\text{C}=\text{O}) +$ $\nu(\text{C}=\text{N}) +$ $\delta(\text{NH}_2)$
	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	} $\nu(\text{C}=\text{O}) +$ $\nu(\text{C}=\text{N}) +$ $\delta(\text{NH}_2)$
	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	} $\nu(\text{C}=\text{O}) +$ $\nu(\text{C}=\text{N}) +$ $\delta(\text{NH}_2)$
	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		} $\nu(\text{C}=\text{O}) +$ $\nu(\text{C}=\text{N}) + \delta(\text{NH}_2)$
	1850(Sch)		
	1598m		
	1543m		
$\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy})\text{CONH}_2$	2008(Sch)	2008sst	} $\nu(\text{CO})$
	1998st	(1960s)	
	1906st	1906sst	} $\nu(\text{C}=\text{O}) +$ $\nu(\text{C}=\text{N}) + \delta(\text{NH}_2)$ $\rho(\text{NH}_2)$
	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	} $\nu(\text{C}=\text{O}) +$ $\nu(\text{C}=\text{N}) +$ $\delta(\text{NH}_2)$ $\rho(\text{NH}_2)$
	1602s		
	1580s		
1550m			
1215s			

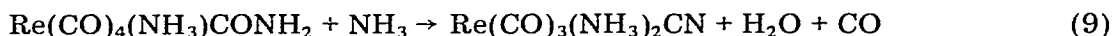
jeweils in erster Näherung für die NH-Protonen ein sehr breites Signal bei ca. 5.7 ppm rel. ext. TMS ( $\delta$ ) und zwei Multipletts bei 1.8 (2H) bzw. 1.1 (3H) ppm für die Protonen der Ethylgruppen. Durch Wechselwirkung mit dem Kernspin des  $^{31}\text{P}$  sind die Signale darüber hinaus noch weiter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

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

### 1. Reaktionen mit flüssigem $\text{NH}_3$

Bei der Reaktion von Carbamoyl-carbonyl-Komplexen mit flüssigem  $\text{NH}_3$  kann man neben der Bildung von  $\text{NH}_4\text{NCO}$  und Hydrido-carbonyl-Verbindungen in einigen Fällen noch einen dritten Reaktionsweg, nämlich Abspaltung von

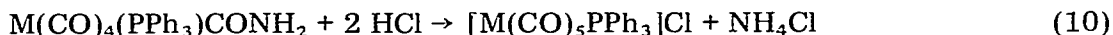
$\text{H}_2\text{O}$  aus der  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$ -Gruppierung beobachten [2]. Von den hierbei entstehenden Cyanokomplexen kann nach neuen Untersuchungen nur das Cyano-diammin-tricarbonyl-rhenium(+I)  $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_2\text{CN}$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

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



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

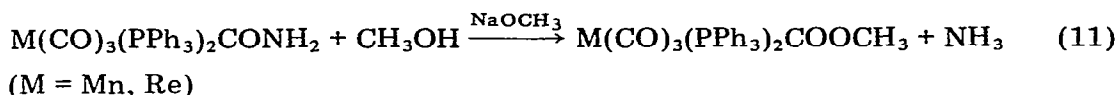
Diese Reaktionen gleichen den entsprechenden Umsetzungen von Carboalkoxo-Komplexen mit  $\text{HCl}$  [20], bei denen ebenfalls die kationischen Ausgangsverbindungen zurückgewonnen werden.

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  $-50^\circ\text{C}$  in ätherischer Suspension vorzunehmen.

### 3. Umsetzung mit $\text{CH}_3\text{OH}$

Nachdem Angelici [10] Carbamoyl-carbonyl-Komplexe mit der CONHR-Gruppe, reversibel in die entsprechenden Carboalkoxoderivate überführen konnte, wurden solche Veresterungen nun auch mit den  $\text{CONH}_2$ -Komplexen

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



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

### Experimentelles

Wegen der Durchführung der Versuche wird auf die früher beschriebene Experimentiertechnik in flüssigem  $\text{NH}_3$  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  $\text{PF}_6^-$ -Salze werden diese aus Methanol mit wässriger  $\text{NH}_4\text{PF}_6$ -Lösung gefällt, mit  $\text{H}_2\text{O}$  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  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$  oder  $\text{ZnCl}_2$  bei 300–350 bar CO-Druck dargestellt, wobei im Falle des  $[\text{M}(\text{CO})_5\text{PEt}_3]^+$  ( $M = \text{Mn, Re}$ ) 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  $\text{AlCl}_3$  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  $[\text{M}(\text{CO})_4(\text{PEt}_3)_2]^+$  ( $M = \text{Mn, Re}$ ) benötigten, in der Literatur noch nicht beschriebenen Ausgangsverbindungen  $\text{M}(\text{CO})_3(\text{PEt}_3)_2\text{Cl}$  erhält man durch Umsetzung von 10 mmol  $\text{M}(\text{CO})_5\text{Cl}$  in 60 ml Äthanol mit 21 mmol frisch destilliertem  $\text{PEt}_3$  bei  $60^\circ\text{C}$  (Mn) bzw.  $80^\circ\text{C}$  (Re). Nach 2 Stdn. wird das Lösungsmittel abgezogen, der ölige Kristallbrei mit wenig kaltem Äther und Petroläther gewaschen und aus  $\text{CHCl}_3$ /Petroläther bei  $-20^\circ\text{C}$  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 (PPh<sub>3</sub> = P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>; PEt<sub>3</sub> = P(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>; bipy = C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>)

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

<sup>a</sup> M = Mn, Re.

des Mn und Re gewählten Einwaagen und Reaktionsbedingungen sind aus Tab. 7 ersichtlich. Unterhalb  $-33^{\circ}\text{C}$  arbeitet man in einer Tauchfritte, oberhalb  $-33^{\circ}\text{C}$  in dickwandigen Einschlussrohren. Zur Vermeidung von Zersetzungen dürfen die angegebenen Versuchstemperaturen, auch während des Nachwaschens mit flüssigem NH<sub>3</sub>, 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. NH<sub>3</sub>)

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

TABELLE 8

ANALYSEN, RELATIVE MOLMASSEN, AUSBEUTEN UND FARBEN DER CARBAMOYL-CARBONYL-KOMPLEXE (PPh)<sub>3</sub> = P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>; PEt<sub>3</sub> = P(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>;  
bipy = C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>; phen = C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>

Verbindungen	Analysen gef. (ber.) (%)						Rel. Molmasse gef. (ber.)	Ausbeuten (%)	Farbe
	C	H	M <sup>a</sup>	N	P				
Re(CO) <sub>3</sub> CONH <sub>2</sub>	18.74 (19.44)	0.32 (0.54)	50.54 (50.28)	2.89 (3.78)			(370.31)	30	farblos
Mn(CO) <sub>4</sub> (PPh <sub>3</sub> )CONH <sub>2</sub>	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) <sub>4</sub> (PPh <sub>3</sub> )CONH <sub>2</sub>	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) <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CONH <sub>2</sub>	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) <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CONH <sub>2</sub>	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) <sub>3</sub> (PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CONH <sub>2</sub>	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) <sub>3</sub> (PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CONH <sub>2</sub>	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) <sub>3</sub> (bipy)CONH <sub>2</sub>	48.37 (49.57)	3.03 (2.97)	16.01 (16.19)	12.55 (12.39)			(339.19)	70	orangerot
Re(CO) <sub>3</sub> (bipy)CONH <sub>2</sub>	35.61 (35.73)	2.10 (2.12)	39.71 (39.58)	8.68 (8.92)			(470.47)	80	orange
Mn(CO) <sub>3</sub> (phen)CONH <sub>2</sub>	53.19 (52.90)	3.09 (2.75)	15.66 (15.12)	12.67 (11.61)			(363.21)	60	orangerot

<sup>a</sup>M = 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.