

ÜBERGANGSMETALL—CARBIN-KOMPLEXE

LIX *. KETENIMINYL-KOMPLEXE DES MANGANS UND RHENIUMS DURCH ADDITION VON ISOCYANIDEN AN KATIONISCHE CARBIN-KOMPLEXE **

E.O. FISCHER * und W. SCHAMBECK

*Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München. Lichtenbergstr. 4,
 D-8046 Garching (B.R.D.)*

(Eingegangen den 24. März 1980)

Summary

Dicarbonylcyclopentadienylphenylcarbynemanganese tetrachloroborate, $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnCC}_6\text{H}_5][\text{BCl}_4]$, reacts with the isocyanides CH_3NC , cyclo- $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NC}$ and $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{NC}$, affording the thermolabile, dark green keteniminyl-complexes $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnC}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CNR}'][\text{BCl}_4]$ ($\text{R}' = \text{CH}_3$, cyclo- C_6H_{11} , $t\text{-C}_4\text{H}_9$). A clear stabilisation results when SbCl_6^- replaces BCl_4^- as counterion, for example in the salt $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnC}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CNC}_4\text{H}_9][\text{SbCl}_6]$. The product obtained by the reaction of $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{ReCCH}_3][\text{BCl}_4]$ with $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{NC}$ is extremely labile and could up to now only be examined using infrared technique.

Under carefully controlled conditions, the $t\text{-C}_4\text{H}_9$ group splits off the manganese product $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnC}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CNC}_4\text{H}_9][\text{BCl}_4]$, yielding the carbene complex $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnC}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CN}$. Decomposition can be reversed by N-alkylation of the carbene complex with $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl}/\text{SbCl}_5$, establishing an alternative synthetic route towards $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnC}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CNC}_4\text{H}_9][\text{SbCl}_6]$.

Zusammenfassung

Dicarbonyl-cyclopentadienyl-phenylcarbin-mangan-tetrachloroborat $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnCC}_6\text{H}_5][\text{BCl}_4]$ reagiert mit den Isocyaniden CH_3NC , cyclo- $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NC}$ und $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{NC}$ unter Bildung thermolabiler, tiefgrüner Keteniminyl-Komplexe $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnC}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CNR}'][\text{BCl}_4]$ ($\text{R}' = \text{CH}_3$, cyclo- C_6H_{11} , $t\text{-C}_4\text{H}_9$). Eine deutliche Stabilisierung resultiert, wenn an die Stelle des BCl_4^- -Ions das SbCl_6^- -Ion tritt, was am Beispiel des Salzes $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnC}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CNC}_4\text{H}_9][\text{SbCl}_6]$

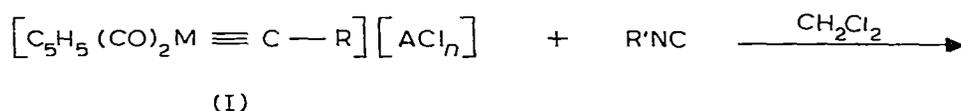
* LVIII. Mitteilung siehe Ref. 1.

** Professor G.A. Razuvaev zum 85. Geburtstag am 23. August 1980 gewidmet.

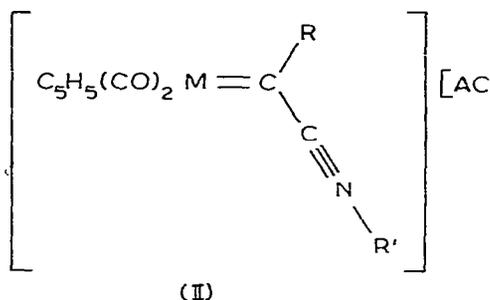
gezeigt wurde. Das Produkt der Umsetzung von $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{ReCCH}_3][\text{BCl}_4]$ mit $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{NC}$ konnte wegen seiner extremen Thermolabilität bislang nur IR-spektroskopisch untersucht werden.

Die Abspaltung der $t\text{-C}_4\text{H}_9$ -Gruppe von $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CNC}_4\text{H}_9][\text{BCl}_4]$ gelingt unter schonenden Bedingungen und liefert den Carben-Komplex $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CN}$. In Umkehrung des Zerfallsweges lässt sich dieser mit $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl}/\text{SbCl}_5$ N-alkylieren und ermöglicht so einen alternativen Syntheseweg für $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CNC}_4\text{H}_9][\text{SbCl}_6]$.

Die Carben-Komplexe $(\text{CO})_5\text{MC}(\text{CH}_3)\text{OCH}_3$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$) bilden mit Cyclohexylisocyanid Ketenimin-Komplexe [2,3]. Wir haben jetzt durch nukleophile Addition von Isocyaniden $\text{R}'\text{NC}$ ($\text{R}' = \text{CH}_3, \text{c-C}_6\text{H}_{11}, \text{t-C}_4\text{H}_9$) an kationische Carbin-Komplexe des Typs $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MCR}][\text{ACl}_n]$ [4,5] Keteniminyl-Komplexe (IIa–IIe) erhalten. Frühere Versuche mit den neutralen Carbin-Komplexen $\text{trans-Br}(\text{CO})_4\text{MCC}_6\text{H}_5$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$) führten nur zur Substitution von Carbonylgruppen [6]. Während derzeit schon eine Reihe von Übergangsmetall-substituierten Ketenen, also Verbindungen mit dem Strukturelement $\text{MC}(\text{R})\text{CO}$ bekannt sind [7], wurden Komplexe mit Keteniminyl-Liganden $\text{C}(\text{R})\text{CNR}'$ unseres Wissens bislang nicht beschrieben.



	M	R	R'	ACl _n	Reaktions- temperatur
IIa	Mn	C ₆ H ₅	CH ₃	BCl ₄	−60°C
IIb	Mn	C ₆ H ₅	C ₆ H ₁₁	BCl ₄	−60°C
IIc	Mn	C ₆ H ₅	C ₄ H ₉	BCl ₄	−50°C
IId	Mn	C ₆ H ₅	C ₄ H ₉	SbCl ₆	−30°C
IIe	Re	CH ₃	C ₄ H ₉	BCl ₄	−78°C



Die Reaktanden setzen sich bei tiefer Temperatur in Dichlormethan unter Bildung einer grünen (IIa–IId) oder blauvioletten (IIe) Lösung um, aus der sich die Produkte durch Zugabe von Pentan ausfällen lassen.

Eigenschaften

Die tiefgrünen (IIa–IId) bzw. violettschwarzen (IIe) diamagnetischen Substanzen sind in Aceton und Dichlormethan gut, in Ether und Pentan nicht löslich. Sowohl in Lösung wie auch in Substanz besteht eine ausgeprägte Thermolabilität, wobei sich die Mn-Komplexe IIa, IIb, IIc in folgende Reihe zunehmender Stabilität einordnen: $\text{CH}_3 < \text{C}_6\text{H}_{11} < \text{C}_4\text{H}_9$. Das $t\text{-C}_4\text{H}_9$ -Derivat lässt sich in CH_2Cl_2 -Lösung bis ca. -30°C unzersetzt handhaben. Etwas stabiler ist das

Hexachloroantimonat IId, zu dessen Synthese erstmals ein kationischer Carbin-Komplex ohne Tetrahalogenoboratgegenion hergestellt wurde. Es lässt sich kurzzeitig bis auf 0°C erwärmen.

Die Re-Verbindung IIe ist so zersetzlich, dass zu ihrer Untersuchung nur noch die IR-Spektroskopie herangezogen wurde.

Spektroskopische Untersuchungen

IR-Spektren

Komplexe der allgemeinen Zusammensetzung $C_5H_5(CO)_2ML$ sollten für die beiden angularen Carbonylliganden im $\nu(CO)$ -Spektrum zwei Linien zeigen, die der symmetrischen und asymmetrischen Valenzschwingung zuzuordnen sind. Die Spektren der Keteniminyl-Komplexe IIa–IIe erfüllen diese Erwartung. Weiterhin sind in Tabelle 1 der Carbin-Komplex $[C_5H_5(CO)_2MnCC_6H_5][BCl_4]$ [4] sowie der Cyanocarben-Komplex $C_5H_5(CO)_2MnC(C_6H_5)CN$ [9] aufgenommen. Ein Vergleich ihrer $\nu(CO)$ -Frequenzen mit denen der Mn-Verbindungen IIa–IId zeigt, dass das σ -Donor/ π -Akzeptor-Verhältnis des Keteniminyliganden $C(C_6H_5)CNR'$ grösser als das des Carbinliganden $C(C_6H_5)$ aber kleiner als das des Cyanocarbenliganden $C(C_6H_5)CN$ ist.

Die Banden zwischen 2212 und 2250 cm^{-1} ordnen wir einer $\nu(CN)$ -Schwingung zu. Sie liegen in einem für die $C\equiv N$ -Dreifachbindung charakteristischen Bereich.

1H -NMR-Spektren

Die 1H -NMR-Spektren von IIa–IIc (Tab. 2) zeigen keinen signifikanten Einfluss des Rests R' auf die Signale der Protonen an der C_6H_5 - und C_5H_5 -Gruppe.

Auf eine Angabe der chemischen Verschiebungen der Protonen von R' wurde bei IIa und IIb verzichtet, da wegen der Thermolabilität und dem damit verbundenen Auftreten von Zersetzungsprodukten die Zuordnung erschwert ist.

^{13}C -NMR

Über das ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung IIc wurde schon berichtet [8]. Eine Vermessung der Spektren von IIa, IIb, IIe scheiterte bislang an deren Zersetzlichkeit oder zu geringer Löslichkeit.

TABELLE 1

IR-ABSORPTIONSFREQUENZEN (in cm^{-1}) VON $[C_5H_5(CO)_2MnCC_6H_5][BCl_4]$, IIa–IId, $C_5H_5(CO)_2MnC(C_6H_5)CN$ (IN CH_2Cl_2) UND IIe (IN KBr)

	$\nu(CO)$	$\nu(CN)$
$[C_5H_5(CO)_2MnC(C_6H_5)][BCl_4]$	2088vs 2047vs	
IIa	2012vs 1957vs	2250s
IIb	2012vs 1957vs	2222s
IIc	2014vs 1959vs	2212s
IId	2015vs 1960vs	2214s
$C_5H_5(CO)_2MnC(C_6H_5)CN$	1994vs 1932vs	2141vw
IIe	1997vs 1926vs	2230s

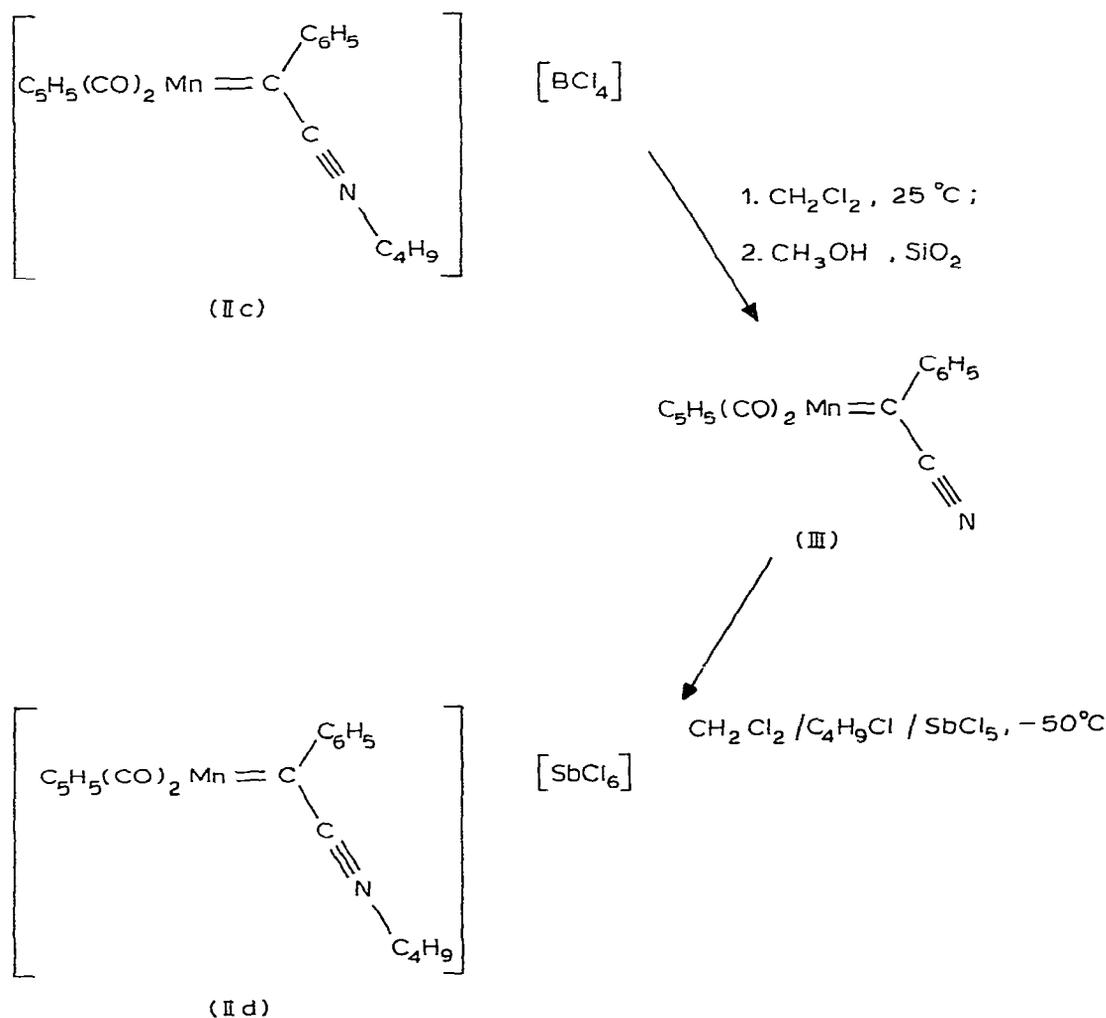
TABELLE 2

¹H-NMR-DATEN DER KOMPLEXE IIa, IIb, IIc (CD₃COCD₃; δ (ppm) BEZOGEN AUF δ(CHD₂COCD₃) 2.1)

	C ₆ H ₅		C ₅ H ₅	R'	Messtemperatur
IIa	8.65(m, 2)	7.93(m, 3)	6.1(s, 5)		-60°C
IIb	8.55(m, 2)	7.93(m, 3)	6.1(s, 5)		-50°C
IIc	8.60(m, 2)	8.03(m, 3)	6.1(s, 5)	2.2(s, 9)	-60°C

Thermolyse der Keteniminyl-Komplexe IIa, b, c sowie IIe

Die im Vergleich zu den zugrundeliegenden Carbin-Komplexen (I) erhöhte Thermolabilität der Isocyanidaddukte (IIa, IIb, IIc und IIe) ist durch eine



gemeinsame Zersetzungsreaktion bedingt. Alle dargestellten Keteniminyl-Komplexe mit Ausnahme des Hexachloroantimonats II d erfahren beim thermischen Zerfall in Substanz oder gelöst in Dichlormethan einen Farbumschlag nach Gelb unter Erhalt der für einen Dicarboxyl-Komplex des Typs $C_5H_5(CO)_2ML$ charakteristischen Zweibandstruktur des $\nu(CO)$ -IR-Spektrums. Die $\nu(CO)$ -Schwingungen selbst sind kurzweilig verschoben (KBr: 2024vs; 1974vs; für $R' = C_4H_9$); die $\nu(CN)$ -Schwingungen oberhalb 2200 cm^{-1} sind verschwunden, dafür beobachtet man jetzt intensive Absorptionen im Bereich der C=N-Doppelbindung (KBr: 1667s für $R' = C_4H_9$).

Bei der Chromatographie des aus $[C_5H_5(CO)_2Mn(C_6H_5)CNC_4H_9][BCl_4]$ (IIc) erhaltenen gelben Thermolyseprodukts an Kieselgel mit Methanol als Laufmittel tritt wieder ein Farbumschlag nach Grün ein. Man erhält Dicarboxyl-cyclopentadienyl-phenyl(cyano)carben-mangan III [8].

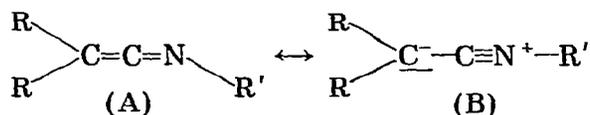
Eine analoge Reaktionsfolge ausgehend von IIa oder IIb gelingt unter den angewandten Bedingungen nicht.

Alternativer Syntheseweg für Verbindung II d

Die Thermolyse der Verbindung IIc wirft die Frage auf, ob umgekehrt Keteniminyl-Komplexe auch durch N-Alkylierung von Cyanocarben-Komplexen darstellbar sind. Tatsächlich erhält man II d bei der Umsetzung von III mit $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl/SbCl}_5$ in Dichlormethan.

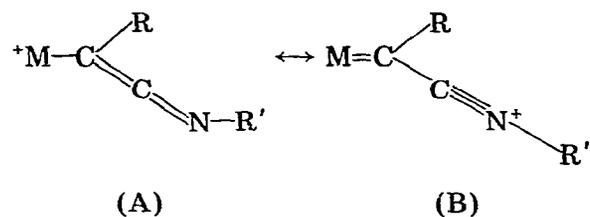
Diskussion

Organische Ketenimine R_2CCNR' werden vorteilhaft durch ein Resonanzhybrid mehrerer mesomerer Grenzformeln beschrieben, von denen nachfolgend zwei angegeben sind [10]. Elektronenanziehende Substituenten R kön-



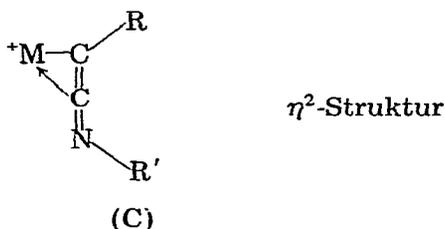
nen das Gewicht der Grenzform B vergrößern.

Ähnliche Formen A und B lassen sich auch bei den kationischen Keteniminyl-Komplexen II angeben. Nur in der Formulierung B erreicht das Metall-



η^1 -Struktur

atom Edelgaskonfiguration, was dazu führen sollte, dass die tatsächliche Elektronenverteilung besser durch B als durch A beschrieben wird. Das Elektronen-defizit des Metalls bei A könnte aber dadurch behoben werden, dass eine zusätzliche Koordination der C=C- π -Bindung an das Zentralmetall erfolgt, wodurch man zur Struktur C gelangt.



Von den beiden denkbaren Anordnungen des Keteniminyl liganden im Kation von II geben wir der η¹-Geometrie den Vorzug aufgrund folgender experimenteller Befunde:

1. Die relativ starke Entschirmung der t-C₄H₉-Protonen im ¹H-NMR-Spektrum von IIc ist eher mit der η¹-Struktur im Einklang, bei der das Stickstoffatom in der Grenzformel B eine positive Formalladung trägt.
2. Die dargestellten Keteniminyl-Komplexe haben die gleichen Farben wie die zugrundeliegenden Cyanocarben-Komplexe.
3. Die ν(CO)-IR-Frequenzen der Isonitriladdukte IIa–IId unterscheiden sich nur geringfügig von denen des Trimethylphosphinaddukts [C₅H₅(CO)₂MnC(C₆H₅)P(CH₃)₃][BCl₄] (2010; 1944 cm⁻¹ in CH₂Cl₂), für das eine η²-Koordination nicht möglich ist [11,12]. Bei der η²-Struktur sollten diese Banden aufgrund der weitgehenden Lokalisierung der positiven Ladung am Zentralmetall kurzweilig verschoben sein. Auch das Auftreten starker IR-Absorptionen zwischen 2212 und 2250 cm⁻¹ lässt sich nur unter Zugrundelegung der η¹-Struktur befriedigend deuten.

Im Gegensatz zu der von uns favorisierten η¹-Geometrie der beschriebenen Keteniminyl-Komplexe wurde für den Ketenyl-Komplex C₅H₅(CO)[P(CH₃)₃]-WC(C₆H₄CH₃)CO röntgenographisch eine η²-Geometrie nachgewiesen [13].

Ob den oben erwähnten gelben Thermolyseprodukten eventuell die η²-Struktur zugrundeliegt, kann auf der Grundlage der vorliegenden Ergebnisse noch nicht entschieden werden.

Organische Ketenimine R₂CCNR' weisen eine charakteristische Kumulenebande bei 2000–2050 cm⁻¹ auf [10]. Die Verbindungen IIa–IIe absorbieren demgegenüber oberhalb 2200 cm⁻¹. Dies bestätigt die oben ausgesprochene Erwartung, dass die Metallsubstitution zu einer extremen Polarisierung im Sinne der Grenzform B führt.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin–Elmer Modell 21 (ν(CO)-Bereich)

¹H-NMR-Spektren: Jeol C-60HL-Gerät. Alle Arbeiten wurden unter N₂ durchgeführt. Die Lösungsmittel waren getrocknet (Na, P₄O₁₀) und mit N₂ gesättigt. Die Ausgangsverbindungen [C₅H₅(CO)₂MnCC₆H₅][BCl₄] · ½ CH₂Cl₂ [4]; [C₅H₅(CO)₂ReCCH₃][BCl₄] [5] und C₅H₅(CO)₂MnC(C₆H₅)CN [9] wurden nach Literaturangaben dargestellt.

[C₅H₅(CO)₂MnC(C₆H₅)CNCH₃][BCl₄] (IIa)

1.79 g (3.9 mmol) [C₅H₅(CO)₂MnCC₆H₅][BCl₄] · ½ CH₂Cl₂ werden bei -60°C in 200 ml CH₂Cl₂ gelöst und mit 0.3 ml (5.4 mmol) CH₃NC versetzt, wobei

ein langsamer Farbumschlag von gelb nach tiefgrün eintritt. Man rührt 1 h und setzt dann 400 ml auf -60°C vorgekühltes Pentan zu. Der ausfallende Niederschlag wird mit Pentan gewaschen. Zur weiteren Reinigung löst man ihn erneut bei -60°C in 50 ml CH_2Cl_2 und fällt mit 200 ml Pentan. Nach dem Trocknen im Hochvakuum bei -50°C erhält man IIa als tiefgrünes Pulver. Ausbeute: 1.40 g (78% bez. auf $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnCC}_6\text{H}_5][\text{BCl}_4]$) Gef.: C, 40.74; H, 3.12; Mn, 11.87; N, 3.48. $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{BCl}_4\text{MnNO}_2$ ber.: C, 41.88; H, 2.86; Mn, 11.97; N, 3.05%. Mol.-Masse 458.8.

$[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnC}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CNC}_6\text{H}_{11}][\text{BCl}_4]$ (IIb)

0.84 g (1.8 mmol) $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnCC}_6\text{H}_5][\text{BCl}_4] \cdot \frac{1}{2}\text{CH}_2\text{Cl}_2$ werden bei -60°C in 200 ml CH_2Cl_2 gelöst und mit 0.4 ml (2.7 mmol) $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NC}$ versetzt. Nach 1 h wird die Reaktionsmischung durch Filtration über eine G3-Fritte bei -60°C von unlöslichen Nebenprodukten befreit. Dem Filtrat setzt man 400 ml Pentan von -60°C zu. Die weitere Aufarbeitung des anfallenden Niederschlags erfolgt wie bei IIa. Tiefgrünes Pulver. Ausbeute: 0.6 g (62% bez. auf $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnCC}_6\text{H}_5][\text{BCl}_4]$). Gef.: C, 47.30; H, 4.44; Mn, 10.65; N, 2.91. $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{BCl}_4\text{MnNO}_2$ ber.: C, 47.87; H, 4.02; Mn, 10.43; N, 2.66%. Mol.-Masse 527.0.

$[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnCC}_6\text{H}_5][\text{SbCl}_6]$

0.8 g (1.7 mmol) $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnCC}_6\text{H}_5][\text{BCl}_4] \cdot \frac{1}{2}\text{CH}_2\text{Cl}_2$ werden bei -60°C in 100 ml CH_2Cl_2 gelöst und mit 0.4 ml (3.1 mmol) SbCl_5 versetzt, wobei sich ein orangegelber Niederschlag bildet. Zur Vervollständigung der Ausfällung setzt man 300 ml Pentan von -60°C zu. Anschliessend wird noch dreimal mit Pentan gewaschen und bei -20°C im Hochvakuum getrocknet. Gelbes Pulver. Ausbeute: 1.01 g (97% bez. auf $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnCC}_6\text{H}_5][\text{BCl}_4]$). Gef.: C, 27.93; H, 1.81; Cl, 35.1; Mn, 9.03; O, 6.2; Sb, 20.40. $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Cl}_6\text{MnO}_2\text{Sb}$ ber.: C, 28.04; H, 1.68; Cl, 35.47; Mn, 9.16; O, 5.34; Sb, 20.30%. Mol.-Masse 599.6.

$[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnC}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CNC}_4\text{H}_9][\text{SbCl}_6]$ (IIc)

0.28 g (0.5 mmol) $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnCC}_6\text{H}_5][\text{SbCl}_6]$ werden bei -30°C in 200 ml CH_2Cl_2 gelöst und mit 0.08 ml (0.7 mmol) $\text{C}_4\text{H}_9\text{NC}$ versetzt. Nach 30 min kühlt man auf -50°C und arbeitet weiter wie bei IIa. Tiefgrünes, glänzendes Kristallpulver. Ausbeute: 0.27 g (85% bez. auf $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnCC}_6\text{H}_5][\text{SbCl}_6]$). Gef.: C, 33.24; H, 2.94; Cl, 29.8; Mn, 8.00; N, 1.76; O, 5.20; Sb, 18.4. $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{Cl}_6\text{MnNO}_2\text{Sb}$ ber.: C, 33.42; H, 2.80; Cl, 31.15; Mn, 8.05; N, 2.05; O, 4.69; Sb, 18.4%. Mol.-Masse 682.8.

$[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{ReC}(\text{CH}_3)\text{CNC}_4\text{H}_9][\text{BCl}_4]$ (IIe)

0.2 g $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{ReCCH}_3][\text{BCl}_4]$ werden bei -78°C in 50 ml CH_2Cl_2 gelöst und mit 0.2 ml $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{NC}$ versetzt, wobei die zunächst farblose Lösung sich langsam tiefblauviolett färbt. Nach 1 h setzt man 300 ml auf -78°C vorgekühltes Pentan zu. Der ausfallende Niederschlag wird mit Pentan gewaschen und bei -50°C im Hochvakuum getrocknet. Violettschwarzes Pulver. Während in Lösung schon bei -50°C rasch Zersetzung erfolgt, ist die Stabilität in Substanz etwas grösser, so dass bei sehr schnellem Arbeiten (Herstellung eines KBr-Presslings in ca. 30 sec) die Aufnahme eines KBr-IR-Spektrums gelingt.

$[C_5H_5(CO)_2MnC(C_6H_5)CNC_4H_9][SbCl_6]$ (IId) durch N-Alkylierung von $C_5H_5(CO)_2MnC(C_6H_5)CN$ (III)

0.37 g (1.3 mmol) $C_5H_5(CO)_2MnC(C_6H_5)CN$ (III) und 5 ml (46 mmol) *t*-C₄H₉Cl werden bei -50°C in 200 ml CH₂Cl₂ gelöst und mit einer Lösung von 0.32 ml (2.5 mmol) SbCl₅ in 20 ml CH₂Cl₂ tropfenweise versetzt. Anschließend setzt man 400 ml vorgekühltes Pentan zu. Der Niederschlag wird gewaschen und dann in 50 ml CH₂Cl₂ bei -30°C erneut gelöst. Nach Abkühlung auf -50°C fällt man durch Zugabe von 200 ml vorgekühltem Diethylether und trocknet bei -30°C im Hochvakuum. Tiefgrünes, glänzendes Kristallpulver. Ausbeute: 0.71 g (82% bez. auf III). Gef.: C, 33.46; H, 2.99; Mn, 7.77; N, 1.94. C₁₉H₁₉Cl₆MnNO₂Sb ber.: C, 33.42; H, 2.80; Mn, 8.05; N, 2.05%. Mol.-Masse 682.8.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg, sowie der BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, für wertvolle Unterstützung dieser Untersuchungen.

Literatur

- 1 U. Schubert, E.O. Fischer und D. Wittmann, *Angew. Chem.*, im Druck.
- 2 R. Aumann und E.O. Fischer, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 954.
- 3 C.G. Kreiter und R. Aumann, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 1223.
- 4 E.O. Fischer, E.W. Meineke und F.R. Kreissl, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 1140.
- 5 P. Stückler, Dissertation TU München, 1976.
- 6 E.O. Fischer, A. Ruhs und F.R. Kreissl, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 805.
- 7 F.R. Kreissl, K. Eberl und W. Uedelhoven, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 3782.
- 8 E.O. Fischer, W. Schambeck und F.R. Kreissl, *J. Organometal. Chem.*, 169 (1979) C27.
- 9 E.O. Fischer, P. Stückler und F.R. Kreissl, *J. Organometal. Chem.*, 129 (1977) 197.
- 10 G.R. Krow, *Angew. Chem.*, 83 (1971) 455; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 10 (1971) 435.
- 11 F.R. Kreissl, P. Stückler und E.W. Meineke, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 3040.
- 12 F.R. Kreissl und P. Friedrich, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 553; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 16 (1977) 543.
- 13 F.R. Kreissl, P. Friedrich und G. Huttner, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 110; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 16 (1977) 102.