

η^3 -ALLYL-MONOCYANO-TRICARBONYLMETALLATE UND η^3 -ALLYL-MONOISONITRIL-TRICARBONYLE DES MANGANS UND RHENIUMS

MATTHIAS MOLL, HELMUT BEHRENS*, HANS-JÜRGEN SEIBOLD und PETER MERBACH

*Institut für Anorganische Chemie II der Universität Erlangen-Nürnberg, Egerlandstrasse 1, D-8520
 Erlangen (B.R.D.)*

(Eingegangen den 28. Dezember 1982)

Summary

The reactions of η^3 -C₃H₄RM(CO)₄ (η^3 -C₃H₅ = allyl for R = H; η^3 -C₄H₇ = 2-methylallyl for R = Me; M = Mn, Re) with NaN(SiMe₃)₂ lead to the formation of the η^3 -allylmonocyanotricarbonyl metalates [η^3 -C₃H₄RM(CO)₃CN]⁻ which can be converted into the corresponding isonitrile derivatives η^3 -C₃H₄RM(CO)₃CNMe or η^3 -C₃H₄RM(CO)₃CNSnMe₃ by treatment with [Me₃O]BF₄, MeI or Me₃SnCl. The new complexes are characterized by their IR and ¹H NMR spectra, and in the case of the isonitrile compounds also by their mass spectra.

Zusammenfassung

Bei den Umsetzungen von η^3 -C₃H₄RM(CO)₄ (η^3 -C₃H₅ = Allyl für R = H; η^3 -C₄H₇ = 2-Methylallyl für R = Me; M = Mn, Re) mit NaN(SiMe₃)₂ bilden sich die η^3 -Allyl-monocyano-tricarbonylmetallate [η^3 -C₃H₄RM(CO)₃CN]⁻ die mit [Me₃-O]BF₄ bzw. MeI oder Me₃SnCl in die Isonitrilderivate η^3 -C₃H₄RM(CO)₃CNMe oder η^3 -C₃H₄RM(CO)₃CNSnMe₃ überführt werden können. Die Komplexe werden anhand ihrer IR- und ¹H-NMR-Spektren und im Falle der Isonitrilverbindungen auch durch ihre Massenspektren charakterisiert.

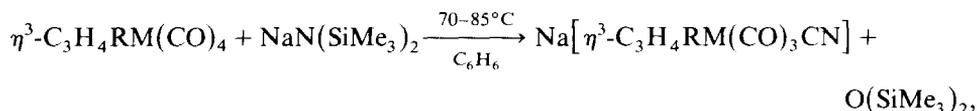
Einleitung

In den letzten Jahren haben Behrens et al. das Verhalten zahlreicher η^4 -Dienmetallcarbonyle des Eisens und Rutheniums gegenüber Natriumbis(trimethylsilyl)-amid untersucht [1]. Während in den meisten Fällen η^4 -Dien-monocyano-dicarbonyl-ferrate bzw. -ruthenate gebildet werden, erfolgt beim C₇H₈Fe(CO)₃ Deprotonierung des Olefinliganden zum [C₇H₇Fe(CO)₃]⁻-Anion. In diesem Zusammenhang erschien es daher von Interesse, diese Versuche auch auf η^3 -Allylkomplexe des Mn und Re auszudehnen. Im folgenden werden neue η^3 -Allyl-monocyano-tri-

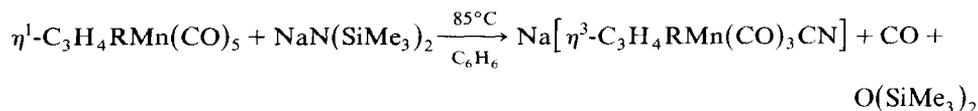
carbonylmetallate und η^3 -Allyl-monoisonitril-tricarbonyle des Mn und Re beschrieben, die anhand ihrer IR-, ^1H -NMR- und Massenspektren charakterisiert werden. Über deren ^{13}C -NMR-Spektren und die Röntgenstruktur des $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{-Mn}(\text{CO})_3\text{CNMe}$ wird in den nachstehenden Arbeiten berichtet [2].

Darstellung von η^3 -Allyl-monocyano-tricarbonylmetallaten und η^3 -Allyl-monoisonitril-tricarbonylen des Mn und Re

Bei den Umsetzungen von $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM}(\text{CO})_4$ ($\text{C}_3\text{H}_5 = \text{Allyl}$ für $\text{R} = \text{H}$; $\text{C}_4\text{H}_7 = 2\text{-Methylallyl}$ für $\text{R} = \text{Me}$; $\text{M} = \text{Mn, Re}$) [3–5] mit $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ werden gemäss,

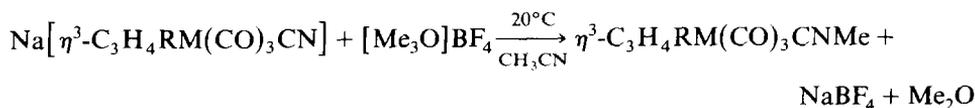


in hohen Ausbeuten die analysenreinen η^3 -Allyl-monocyano-tricarbonylmetallate $\text{Na}[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM}(\text{CO})_3\text{CN}]$ gebildet. Die hygroskopischen, im Festzustand stabilen Salze sind in polaren Solvenzien gut löslich, in denen jedoch bald Zersetzung eintritt. Im Falle des Mangans erhält man die gleichen Anionen auch bei den Reaktionen von $\eta^1\text{-C}_3\text{H}_4\text{RMn}(\text{CO})_5$ [3] mit $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$:



Die Bildung von η^1 -Allyl-monocyano-tetracarbonylmanganaten ist deswegen nicht möglich, weil diese im Sinne einer σ - π Umlagerung bei der erforderlichen Reaktionstemperatur von 85°C unter Freisetzung von CO in die η^3 -Allyl-Komplexe überführt werden. Im Gegensatz dazu reagiert $\eta^1\text{-C}_3\text{H}_4\text{RRe}(\text{CO})_5$ mit $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ unter Abspaltung der Allyliliganden, wobei schwer trennbare Verbindungsgemische entstehen.

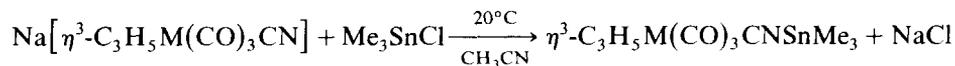
Bei den Umsetzungen der neuen η^3 -Allyl-monocyano-tricarbonylmetallate mit $[\text{Me}_3\text{O}]\text{BF}_4$ entstehen neutrale Methylisonitrilkomplexe, die im Falle des Mangans in



($\text{C}_3\text{H}_5 = \text{Allyl}$ für $\text{R} = \text{H}$; $\text{C}_4\text{H}_7 = 2\text{-Methylallyl}$ für $\text{R} = \text{Me}$; $\text{M} = \text{Mn, Re}$)

40%iger, im Falle des Rheniums jedoch nur in 15–25%iger Ausbeute anfallen.

Führt man die Methylierung am $[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RMn}(\text{CO})_3\text{CN}]^-$ mit MeI in CH_3CN bei 80°C durch, so kann die Ausbeute auf 94% erhöht werden. Bemerkenswerterweise lassen sich die Anionen $[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3\text{CN}]^-$ ($\text{M} = \text{Mn, Re}$) durch Umsetzung mit Me_3SnCl auch stannylisieren:



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

Die neuen η^3 -Allyl-monoisonitril-tricarbonyle sind in allen organischen Solvenzien sehr gut löslich. Während die Methylisonitrilkomplexe unter N_2 über mehrere

Wochen stabil sind, erweisen sich die entsprechenden Derivate mit dem CNSnMe_3 -Liganden als sehr luftempfindlich und unbeständig.

IR-Spektren von $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM}(\text{CO})_4$, $\text{Na}[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM}(\text{CO})_3\text{CN}]$, $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM}(\text{CO})_3\text{CNMe}$ und $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM}(\text{CO})_3\text{CNSnMe}_3$ ($\text{R} = \text{H, Me; M} = \text{Mn, Re}$)

Nachdem die Röntgenstrukturanalyse am $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3\text{CNMe}$ eine trigonal-bipyramidale Ligandenanordnung ergeben hat [2], kann man auch für die Anionkomplexe des Typs $[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM}(\text{CO})_3\text{CN}]^-$ sowie für die sich hiervon ableitenden Isonitrilverbindungen $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM}(\text{CO})_3\text{CNMe}$ und $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM}(\text{CO})_3\text{CNSnMe}_3$ den gleichen Strukturtyp voraussetzen. In der Literatur wurde bisher für η^3 -Allyl-tetracarbonyl-Komplexe des Mn und Re eine quadratisch pyramidale Ligandenanordnung (C_{4v}) angenommen [6,7]. Man kann nunmehr davon ausgehen, dass auch bei diesen Verbindungen ein pseudooktaedrisches $\text{M}(\text{CO})_4$ -Fragment vorliegt. Dies wird durch die IR-Lösungsspektren von $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_4$ und der neuen 2-Methylallylkomplexe $\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{M}(\text{CO})_4$ ($\text{M} = \text{Mn, Re}$) bestätigt, die jeweils 4 $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen (C_{2v} ; $2A_1 + B_1 + B_2$) zeigen, was in Übereinstimmung mit den früher bereits publizierten IR-Daten der erstgenannten Verbindungen steht [5,6] (Tab. 1).

Die $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Schwingung der komplexgebundenen Allylliganden bei ca. 1500 cm^{-1} zeigt eindeutig, dass auch bei den neuen 2-Methylallylkomplexen eine η^1 -Koordination des Allylsystems ausgeschlossen werden kann, da keine Absorption für unkoordinierte Doppelbindungen bei ca. 1600 cm^{-1} zu beobachten ist.

Die kurzwelligen Festkörper-IR-Spektren von $\text{Na}[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM}(\text{CO})_3\text{CN}]$ und $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM}(\text{CO})_3\text{CNMe}$ ($\text{R} = \text{H, Me; M} = \text{Mn, Re}$) zeigen vier charakteristische Banden im Bereich von $2220\text{--}1798\text{ cm}^{-1}$, wobei jeweils die kürzerwellige Bande der $\nu(\text{CN})$ -, die übrigen den $\nu(\text{CO})$ -Valenzschwingungen zuzuordnen sind (Tab. 1). Damit besitzen sowohl die vier Anionen als auch die entsprechenden neutralen Methylisonitrilkomplexe C_s -Symmetrie ($2A' + A''$). Bei den stannylierten Verbindungen $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3\text{CNSnMe}_3$ ($\text{M} = \text{Mn, Re}$) zeigt die $\nu(\text{CN})$ -Valenzschwingung gegenüber den methylierten Komplexen $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM}(\text{CO})_3\text{CNMe}$ eine langwellige Verschiebung um ca. $80\text{--}100\text{ cm}^{-1}$. Dies ist auf eine deutliche Schwächung der CN-Bindung infolge der möglichen $d\text{-}p_{\pi}$ -Wechselwirkung zwischen Sn und N zurückzuführen.

In den Lösungsspektren der Anionen $[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM}(\text{CO})_3\text{CN}]^-$ und der neutralen Isonitrilkomplexe $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM}(\text{CO})_3\text{CNMe}$ und $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3\text{CNSnMe}_3$ beobachtet man neben einer $\nu(\text{CN})$ -Bande nur noch zwei $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen. Hierbei ist anzunehmen, dass eine A' - und die A'' -Schwingung die gleiche Frequenzlage einnehmen (Tab. 1), worauf auch die grössere Halbwertsbreite der längerwelligen $\nu(\text{CO})$ -Absorption hinweist. Die IR-Lösungsspektren dieser Verbindungen im $\nu(\text{CO})$ -Bereich erweisen sich als sehr ähnlich mit denjenigen anderer Tricarbonylkomplexe mit Pseudo- C_{3v} -Symmetrie ($A_1 + E$). Die IR-Spektren charakterisieren die neuen Komplexe somit eindeutig als Monocyano-tricarbonylmetallate bzw. als Monoisonitril-tricarbonyle mit η^3 -gebundenen Allylgruppen bei einer trigonal-bipyramidalen Ligandenanordnung.

Vergleicht man die IR-Festkörperspektren der Komplexe $\text{Na}[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3\text{CN}]$, $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3\text{CNMe}$ und $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3\text{CNSnMe}_3$ ($\text{M} = \text{Mn, Re}$), so beobachtet man eine extrem langwellige Verschiebung einer A' -Carbonylschwingung, die in der Reihe $\text{Na}[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3\text{CN}] > \eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3\text{CNMe} >$

TABELLE 1

CHARAKTERISTISCHE BANDEN IN DEN KURZWELLEN IR-SPEKTREN VON η^3 - $C_3H_4RM(CO)_4$, $Na[\eta^3-C_3H_4RM(CO)_3CN]$, $\eta^3-C_3H_4RM(CO)_3CNMe$ UND $\eta^3-C_3H_5M(CO)_3-CNSnMe_3$ (R = H, Me; M = Mn, Re) IN cm^{-1}

Verbindung	Festkörper (Film (F), fest (KBr))				
	$\nu(CN)$	$\nu(CO)$		$\nu(C=C)$	
$\eta^3-C_3H_5Mn(CO)_4$		2066st	1965sst,b	1501s (F)	
$\eta^3-C_4H_7Mn(CO)_4$		2064st	1963sst,b	1493s (F)	
$\eta^3-C_3H_5Re(CO)_4$		2082st	1962sst,b	1498s (F)	
$\eta^3-C_4H_7Re(CO)_4$		2080st	1960sst,b	1482s (F)	
$Na[\eta^3-C_3H_5Mn(CO)_3CN]$	2102m	1988sst	1915sst	1808sst	1505s (KBr)
$Na[\eta^3-C_4H_7Mn(CO)_3CN]$	2098m	1982sst	1910sst	1809sst	1502s (KBr)
$Na[\eta^3-C_3H_5Re(CO)_3CN]$	2118st	1993sst	1900sst	1798sst	1490s (KBr)
$Na[\eta^3-C_4H_7Re(CO)_3CN]$	2120st	1994sst	1905sst	1835sst	1494s (KBr)
$\eta^3-C_3H_5Mn(CO)_3CNMe$	2188m	1998sst	1910sst	1880Sch	1495s (KBr)
$\eta^3-C_4H_7Mn(CO)_3CNMe$	2198m	2004sst	1913sst	1883sst	1493s (KBr)
$\eta^3-C_3H_5Re(CO)_3CNMe$	2220m	2005sst	1936sst	1888sst	1493s (KBr)
$\eta^3-C_4H_7Re(CO)_3CNMe$	2208m	1999sst	1918sst	1890sst	1485s (KBr)
$\eta^3-C_3H_5Mn(CO)_3CNSnMe_3$	2104m	1993sst	1905sst		1498s (KBr)
$\eta^3-C_3H_5Re(CO)_3CNSnMe_3$	2128m	1995sst	1920sst		1491s (KBr)

$\eta^3-C_3H_5M(CO)_3CNSnMe_3$ stark abnimmt und im Falle der stannylierten Komplexe bereits mit der A'-Schwingungsbande zusammenfällt (Tab.1,2). Die Röntgenstrukturanalyse von $\eta^3-C_3H_5Mn(CO)_3CNMe$ zeigt, dass die axiale CO-Gruppe eine Abweichung von ca. 20° von der erwarteten linearen Mn-C-O-Anordnung aufweist [2].

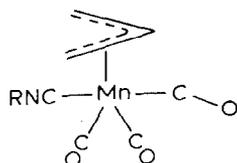


TABELLE 2

FREQUENZDIFFERENZ DER LANGWELLEN A'-CARBONYLSCHWINGUNG IN DEN FESTKÖRPER-BZW. LÖSUNGSSPEKTREN VON $Na[\eta^3-C_3H_5M(CO)_3CN]$, $\eta^3-C_3H_5M(CO)_3CNMe$ UND $\eta^3-C_3H_5M(CO)_3CNSnMe_3$ (M = Mn, Re) IN cm^{-1}

Verbindung	$\nu(CO) A'$		$\Delta\nu(CO)$ (cm^{-1})
	fest/KBr	Lsg./ CH_2Cl_2 ^{THF}	
$Na[\eta^3-C_3H_5Mn(CO)_3CN]$	1808	1890	82
$\eta^3-C_3H_5Mn(CO)_3CNMe$	1880	1921	41
$\eta^3-C_3H_5Mn(CO)_3CNSnMe_3$	1905	1911	6
$Na[\eta^3-C_3H_5Re(CO)_3CN]$	1798	1891	93
$\eta^3-C_3H_5Re(CO)_3CNMe$	1888	1925	37
$\eta^3-C_3H_5Re(CO)_3CNSnMe_3$	1920	1912	8

Lösung

$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{CO})$				
	2064s	1992sst	1975sst	1962sst	(Hexan)
	2068s	1991sst	1973sst	1960sst	(Hexan)
	2083s	1992sst	1978sst	1958sst	(Hexan)
	2082s	1992sst	1974sst	1957sst	(Hexan)
2098m	1983st	1890sst			(THF)
2097m	1983sst	1882sst			(THF)
2123s	1993sst	1891sst			(THF)
2124s	1995sst	1891sst			(THF)
2185m	2006sst	1921sst			(CH ₂ Cl ₂)
2184m	2003sst	1920sst			(CH ₂ Cl ₂)
2215m	2018sst	1925sst			(CH ₂ Cl ₂)
2204m	2010sst	1917sst			(CH ₂ Cl ₂)
2085m	1993sst	1911sst			(CH ₂ Cl ₂)
2114m	2000sst	1912sst			(CH ₂ Cl ₂)

Dies kann entweder mit der abstossenden Wechselwirkung der Elektronendichten des π -Allylsystems und dem "lone pair" des Sauerstoffatoms der axialen Carbonylgruppe eines Nachbarmoleküls oder mit Wasserstoffbrückenbindungen zwischen CO- und Allylligand erklärt werden. Durch eine Auflockerung der Packungsdichte infolge des zunehmend voluminöser werdenden Isonitrilliganden in der Reihe $\text{Na}[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3\text{CN}] < \eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3\text{CNMe} < \eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{-M}(\text{CO})_3\text{CNSnMe}_3$ werden die Abstände zwischen den beiden benachbarten Molekülen zwangsläufig vergrößert, was eine Abnahme der Wechselwirkung zur Folge hat, woraus eine weitgehend lineare Mn-C-O-Anordnung resultiert. In Lösung ist diese Wechselwirkung nicht mehr vorhanden, so dass sich in den IR-Lösungsspektren die eine der beiden A'-Schwingungen und die A''-Schwingung nicht mehr unterscheiden.

$^1\text{H-NMR-Spektren von } \eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM}(\text{CO})_4, \text{Na}[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM}(\text{CO})_3\text{CN}], \eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM}(\text{CO})_3\text{CNMe und } \eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3\text{CNSnMe}_3 \text{ (R = H, Me; M = Mn, Re)}$

Nachdem $^1\text{H-NMR-Spektren von } \eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{M}(\text{CO})_4$ bisher nicht publiziert sind, sollen diese zusammen mit denjenigen von $\text{Na}[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM}(\text{CO})_3\text{CN}], \eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM}(\text{CO})_3\text{CNMe}$ und $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM}(\text{CO})_3\text{CNSnMe}_3$ beschrieben werden. Den $^1\text{H-Spektren der genannten Komplexe sind jeweils drei isolierte Signalgruppen der } \eta^3\text{-Allylliganden gemeinsam, wie sie auch beim } \eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_4 \text{ (M = Mn, Re) beobachtet werden [3,5] (Tab. 3, Fig. 1). Bei den Isonitrilderivaten } \eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM}(\text{CO})_3\text{CNMe und } \eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3\text{CNSnMe}_3 \text{ (R = H, Me; M = Mn, Re) tritt noch ein weiteres Singulett für die Protonen der Methylgruppen auf (Tab. 3).$

Da bei der Reaktion der Tetracarbonylkomplexe $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM}(\text{CO})_4$ mit $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ neben der Überführung einer CO- in eine CN^- -Gruppe auch ein

(Fortsetzung s. S. 336)

TABELLE 3

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN IN DEN $^1\text{H-NMR-SPEKTREN}$ IN DEN $^1\text{H-NMR-SPEKTREN}$ VON $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Mn(CO)}_4$, $\text{Na}[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{H}_4\text{RM(CO)}_3\text{CN}]$, $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{H}_4\text{RM(CO)}_3\text{CNMe}$ UND $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{M(CO)}_3\text{CNSnMe}_3$ (R = H, Me; M = Mn, Re) IN PPM (δ) REL. TMS (KOPPLUNGSKONSTANTEN $J(\text{H}_a\text{H}_c)/J(\text{H}_a\text{H}_b)$ UND $J(\text{H}_b\text{H}_c)/J(\text{H}_b\text{H}_a)$ (Hz) IN KLAMMERN; LSG. ACETON- d_6

Verbindung	C_3H_5 :	H_c	$\text{H}_{a,a'}$	$\text{H}_{b,b'}$	C_4H_7 :	CH_3	NMe/SnMe ₃
$\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Mn(CO)}_4$							
$\text{Na}[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Mn(CO)}_3\text{CN}]$							
$\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Mn(CO)}_3\text{CNMe}$							
$\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Mn(CO)}_3\text{CNSnMe}_3^a$							
$\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Re(CO)}_4$							
$\text{Na}[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Re(CO)}_3\text{CN}]$							
$\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Re(CO)}_3\text{CNMe}$							
$\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Re(CO)}_3\text{CNSnMe}_3^a$							
$\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{Mn(CO)}_4$							
$\text{Na}[\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{Mn(CO)}_3\text{CN}]$							
$\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{Mn(CO)}_3\text{CNMe}$							
$\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{Re(CO)}_4$							
$\text{Na}[\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{Re(CO)}_3\text{CN}]$							
$\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{Re(CO)}_3\text{CNMe}$							

^a Lösungsmittel CDCl₃.

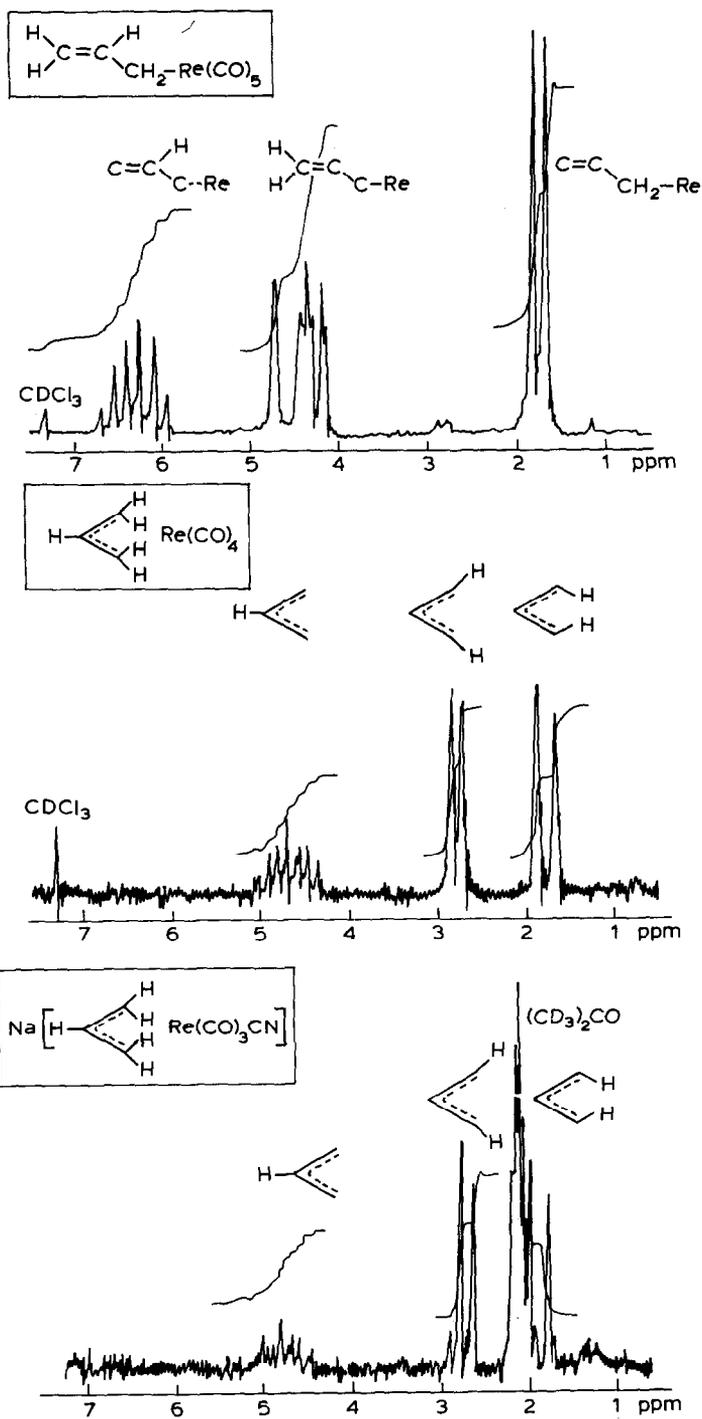


Fig. 1. ^1H -NMR-Spektren von $\eta^1\text{-C}_3\text{H}_5\text{Re(CO)}_5$, $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Re(CO)}_4$ und $\text{Na}[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Re(CO)}_3\text{CN}]$.

nucleophiler Angriff der Base am Allylsystem denkbar wäre, ist eine genauere Analyse der Signale der Allylsysteme unerlässlich. In den ^1H -Spektren sämtlicher anionischer und neutraler Komplexe mit dem C_3H_5 -Liganden beobachtet man für das Proton H_c ein komplexes symmetrisches Multiplett infolge der Kopplung mit den Protonen $\text{H}_{a,a'}$ und $\text{H}_{b,b'}$ (Tab. 3). Die bezüglich H_c *cis*-ständigen Protonen $\text{H}_{a,a'}$ sowie die *trans*-ständigen Protonen $\text{H}_{b,b'}$ ergeben jeweils in erster Näherung ein Dublett ($J(\text{H}_a\text{H}_c) = J(\text{H}_a'\text{H}_c) = 7.5$ Hz und $J(\text{H}_b\text{H}_c) = J(\text{H}_b'\text{H}_c) \approx 11-12$ Hz), das infolge der geminalen Kopplungen weiter aufgespalten ist. Eine Zuordnung dieser beiden Dubletts ist insofern möglich, als die *trans*-ständigen Protonen im allgemeinen eine höhere Kopplungskonstante als die *cis*-ständigen Wasserstoffe besitzen.

Die Spektren der 2-Methylallylkomplexe $\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{M}(\text{CO})_4$, $\text{Na}[\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{M}(\text{CO})_3\text{CN}]$ und $\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{M}(\text{CO})_3\text{CNMe}$ ($\text{M} = \text{Mn, Re}$) unterscheiden sich lediglich von denen der Allyl-carbonylkomplexe durch das Fehlen des Multipletts für das Proton H_c . Dafür tritt ein scharfes Singulett der CH_3 -Gruppe zwischen 2.35–1.70 ppm auf, wobei die Protonen $\text{H}_{a,a'}$ und $\text{H}_{b,b'}$ infolge der fehlenden vicinalen Kopplung jeweils ein Singulett ergeben (Tab. 3).

Der eindeutige Nachweis, dass in allen Fällen eine η^3 -Koordination der Allylliganden vorliegt, lässt sich am besten durch einen Vergleich der Spektren mit denen der entsprechenden η^1 -Allylkomplexe erbringen (Fig. 1). In Tab. 4 sind die ^1H -NMR-Spektren von $\eta^1\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM}(\text{CO})_5$ ($\text{R} = \text{H, Me; M} = \text{Mn, Re}$) aufgeführt [3,5]. Im Falle der C_3H_5 -Komplexe ist das Multiplett des zum Metallatom β -ständigen Protons für den σ -gebundenen Allylliganden charakteristisch. Bei den C_4H_7 -Komplexen kann die σ -Koordination dagegen eindeutig durch ein sich in erster Näherung ergebendes Singulett bei ca. 4.5 ppm der endständigen olefinischen Methylenprotonen nachgewiesen werden. Aus den ^1H -NMR-Daten geht somit eindeutig hervor, dass bei den neuen Allyl-cyano-tricarbonylmetallaten bzw. Allylisonitril-tricarbonylen des Mangans und Rheniums die Allylliganden ausnahmslos η^3 -koordiniert sind. Weiterhin ergibt sich, dass die Allylliganden sowohl bei der Reaktion mit Natriumbis[trimethylsilyl]-amid als auch bei der Alkylierung bzw. Stannylierung unverändert bleiben.

Vergleicht man die chemischen Verschiebungen entsprechender Protonen in den ^1H -NMR-Spektren von $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM}(\text{CO})_4$ und $\text{Na}[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM}(\text{CO})_3\text{CN}]$, so zeigt sich, dass bei Ersatz einer CO-Gruppe durch das isoelektronische CN^- die *trans*-Protonen $\text{H}_{b,b'}$ für die man eigentlich die grösste Entschirmung infolge der zunehmenden

TABELLE 4

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN IN DEN ^1H -NMR-SPEKTREN VON $\eta^1\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM}(\text{CO})_5$ ($\text{R} = \text{H, Me; M} = \text{Mn, Re}$) IN PPM(δ) REL. TMS, LÖSUNG ACETON- d_6

Verbindung	CH_2M	$\text{CH}_2=$	$=\text{CH}$	CH_3
$\eta^1\text{-C}_3\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_5$ [3]	1.85(D, 2H)	4.77(M, 2H)	6.15(M, 1H)	–
$\eta^1\text{-C}_3\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_5$ [5] ^a	1.75(D, 2H)	4.42(M, 2H)	6.30(M, 1H)	–
$\eta^1\text{-C}_4\text{H}_7\text{Mn}(\text{CO})_5$	1.84(S, 2H)	4.59(S, 2H)	–	2.18(S, 3H)
$\eta^1\text{-C}_4\text{H}_7\text{Re}(\text{CO})_5$	1.75(S, 2H)	4.45(S, 2H)	–	2.20(S, 3H)

^a Lösungsmittel CDCl_3 .

den Ladungsdichte am Zentralmetall erwartet, eine wesentlich geringere Hochfeldverschiebung als die Protonen $H_{a,a'}$ und H_c erfahren. Dies deutet darauf hin, dass in den Allylliganden das mittlere C-Atom eine grössere Ladungsdichte besitzt als die terminalen C-Atome. Dies steht im Einklang mit Berechnungen der Ladungsdichteverteilung im ebenfalls allylgebundenen $[\eta^3-C_7H_7Fe(CO)_3]^-$ -Anion ($C_7H_7 =$ Cycloheptatrienid-Anion) [8], in dem das mittlere C-Atom des Allylteiles des C_7H_7 -Rings die grösste Ladungsdichte aufweist. Die Protonen $H_a H_{a'}$ werden dagegen im wesentlichen durch diejenigen Fragment-MO's des $M(CO)_3CN$ -Restes ($M = Mn, Re$) entschirmt, die in Richtung der *cis*-Protonen $H_{a,a'}$ weisen. Für die Protonen $H_{b,b'}$ lässt sich eine solche Wechselwirkung nicht diskutieren [9].

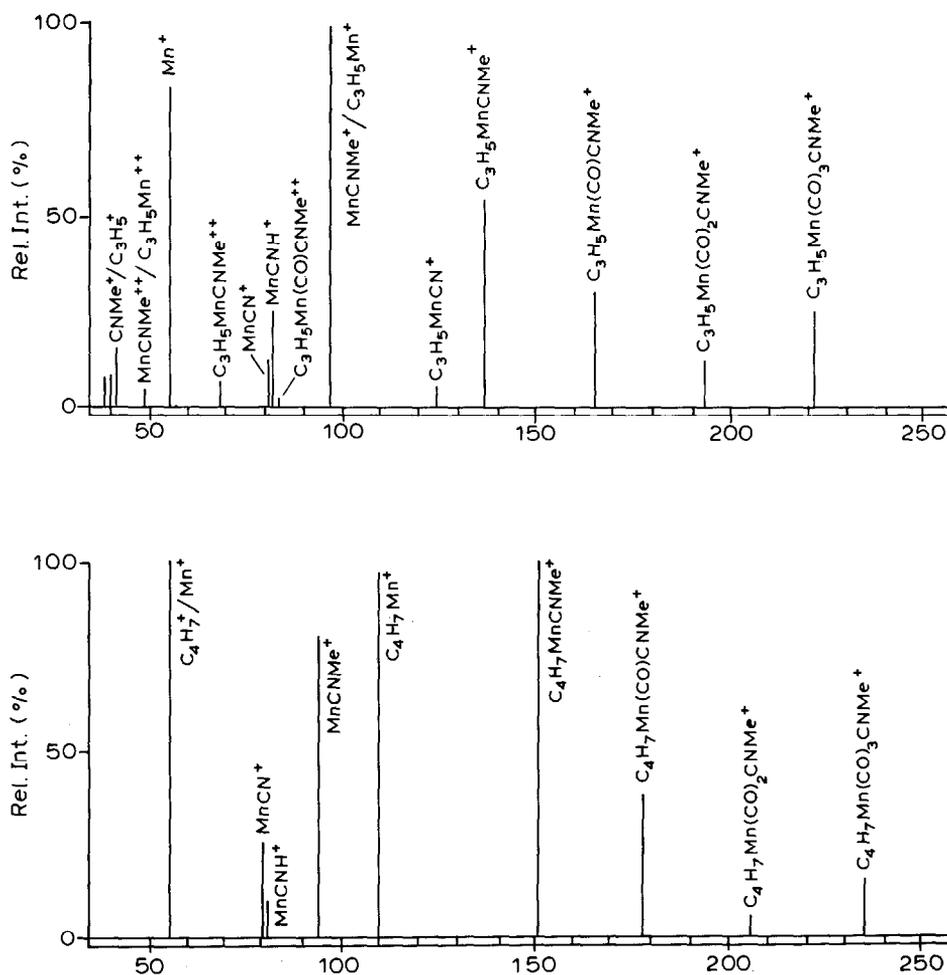


Fig. 2. Charakteristische Fragmente in den Massenspektren von $\eta^3-C_3H_5Mn(CO)_3CNMe$ und $\eta^3-C_4H_7Mn(CO)_3CNMe$.

Massenspektren von $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM}(\text{CO})_3\text{CNMe}$ und $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3\text{CNSnMe}_3$ (R = H, Me; M = Mn, Re)

Die Komplexe $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM}(\text{CO})_3\text{CNMe}$ und $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3\text{CNSnMe}_3$ (R = H, Me; M = Mn, Re) sind durch ihre jeweiligen Molekülionen massenspektroskopisch einwandfrei identifizierbar. Aus diesen werden zunächst alle CO-Liganden unter Bildung von $\text{C}_3\text{H}_4\text{RM}(\text{CO})_x\text{CNMe}^+$ und $\text{C}_3\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_x\text{CNSnMe}_3^+$ ($x = 2, 1, 0$) eliminiert. Für diese CO-Abspaltungen sind in den meisten Fällen metastabile Übergänge charakteristisch.

Weiterhin führt eine Teilfragmentierung der komplex gebundenen Isonitrile unter anderem zu den Ionen des Typs MCNH^+ und MCN^+ sowie MCNSnMe_x^+ ($x = 3, 2, 1, 0$) (Fig. 2).

Bei den Rheniumkomplexen werden auch doppelt geladene Fragmente des Typs $\text{C}_3\text{H}_4\text{RRe}(\text{CO})_x\text{CNMe}^{++}$ und $\text{C}_3\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_x\text{CNSnMe}_3^{++}$ ($x = 2, 1, 0$) mit bemerkenswerter Intensität registriert. Ebenso ist für diese Verbindungen eine Bruchstückbildung an den Allylliganden unter H_2 -Eliminierung charakteristisch, womit z.B. die Ionen $\text{C}_3\text{H}_3\text{Re}(\text{CO})_x\text{CNMe}^+$ ($x = 1, 0$) und $\text{C}_4\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_x\text{CNMe}^+$ ($x = 1, 0$) erklärt werden können. Die erstaunlich hohe Intensität dieser wasserstoffärmeren Bruchstücke wird dann verständlich, wenn man diesen Ionen jeweils eine Cyclopropenyliumstruktur zugrunde legt.

Im Falle des $\text{C}_4\text{H}_7\text{Re}(\text{CO})_3\text{CNMe}$ schliesst sich, ausgehend von $\text{C}_4\text{H}_5\text{ReCNMe}^+$ bzw. $\text{C}_4\text{H}_5\text{Re}^+$, eine weitere Wasserstoffabspaltung zu den Ionen $\text{C}_4\text{H}_3\text{ReCNMe}^+$ bzw. $\text{C}_4\text{H}_3\text{Re}^+$ an, wobei eine Umlagerung des Kohlenstoffgerüsts unter Ringerweiterung diskutiert werden kann:

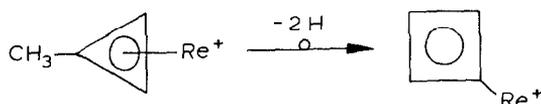


TABELLE 5

EINWAAGEN, REAKTIONSBEDINGUNGEN UND AUSBEUTEN BEI DER DARSTELLUNG VON $\text{Na}[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM}(\text{CO})_3\text{CN}]$ (R = H, Me; M = Mn, Re)

Darstellung von	Einwaagen		Reaktionsbedingungen	Ausbeuten (%)
$\text{Na}[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3\text{CN}]$	312 mg/1.5 mmol	$\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_4$	85°C/12 h	84
	274 mg/1.5 mmol	$\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$		
$\text{Na}[\eta^1\text{-C}_3\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_5]$	354 mg/1.5 mmol	$\eta^1\text{-C}_3\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_5$	85°C/12 h	84
	274 mg/1.5 mmol	$\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$		
$\text{Na}[\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{Mn}(\text{CO})_3\text{CN}]$	333 mg/1.5 mmol	$\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{Mn}(\text{CO})_4$	85°C/12 h	69
	274 mg/1.5 mmol	$\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$		
$\text{Na}[\eta^1\text{-C}_4\text{H}_7\text{Mn}(\text{CO})_5]$	375 mg/1.5 mmol	$\eta^1\text{-C}_4\text{H}_7\text{Mn}(\text{CO})_5$	85°C/12 h	69
	274 mg/1.5 mmol	$\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$		
$\text{Na}[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_3\text{CN}]$	339 mg/1.0 mmol	$\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_4$	70°C/12 h	87
	183 mg/1.0 mmol	$\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$		
$\text{Na}[\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{Re}(\text{CO})_3\text{CN}]$	353 mg/1.0 mmol	$\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{Re}(\text{CO})_4$	70°C/12 h	82
	183 mg/1.0 mmol	$\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$		

TABELLE 6

EINWAAGEN, REAKTIONSBEDINGUNGEN UND AUSBEUTEN BEI DER DARSTELLUNG VON $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3\text{CNMe}$ UND $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3\text{CNSnMe}_3$
 (R = H, Me; M = Mn, Re)

Darstellung von	Einwaagen	Reaktions- bedingungen	Ausbeuten (%)
$\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3\text{CNMe}$	344 mg/1.5 mmol Na[$\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3\text{CN}$]	222 mg/1.5 mmol [Me ₃ O]BF ₄	42
	344 mg/1.5 mmol Na[$\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3\text{CN}$]	1420 mg/10 mmol MeI	94
$\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{Mn}(\text{CO})_3\text{CNMe}$	365 mg/1.5 mmol Na[$\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{Mn}(\text{CO})_3\text{CN}$]	222 mg/1.5 mmol [Me ₃ O]BF ₄	37
	365 mg/1.5 mmol Na[$\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{Mn}(\text{CO})_3\text{CN}$]	1420 mg/10 mmol MeI	86
$\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_3\text{CNMe}$	360 mg/1.0 mmol Na[$\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_3\text{CN}$]	148 mg/1.0 mmol [Me ₃ O]BF ₄	25
	374 mg/1.0 mmol Na[$\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_3\text{CN}$]	148 mg/1.0 mmol [Me ₃ O]BF ₄	15
$\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3\text{CNSnMe}_3$	344 mg/1.5 mmol Na[$\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3\text{CN}$]	298 mg/1.5 mmol Me ₃ SnCl	96
	360 mg/1.0 mmol Na[$\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_3\text{CN}$]	199 mg/1.0 mmol Me ₃ SnCl	47

Experimenteller Teil

Darstellung von $\text{Na}[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM}(\text{CO})_3\text{CN}]$ ($R = \text{H, Me; M} = \text{Mn, Re}$)

Zur Darstellung von $\text{Na}[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM}(\text{CO})_3\text{CN}]$ werden die benzolischen Lösungen von $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM}(\text{CO})_4$ bzw. $\eta^1\text{-C}_3\text{H}_4\text{RMn}(\text{CO})_5$ und $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ im Einschlußrohr (90–120 ml) 12 h lang auf 70–85°C erhitzt. Die feinkristallinen, in C_6H_6 unlöslichen Salze werden durch mehrmaliges Dekantieren und Waschen mit dem gleichen Solvens vom gut löslichen $\text{O}(\text{SiMe}_3)_2$ und der Ausgangsverbindung gereinigt. Nach dem Trocknen im Hochvakuum liegen die gelben bis hellgelben Salze analysenrein vor. Die Darstellung von $\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{Re}(\text{CO})_4$ erfolgt, in Abweichung der von Abel und Moorehouse [4] beschriebenen Methode, durch photochemische CO-Abspaltung aus einer Lösung von $\eta^1\text{-C}_4\text{H}_7\text{Re}(\text{CO})_5$ in Petroläther. Die übrigen Ausgangsverbindungen $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ [10], $\eta^1\text{-C}_3\text{H}_4\text{RMn}(\text{CO})_5$ [3], $\eta^1\text{-C}_3\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_5$ [5] und $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM}(\text{CO})_4$ [3,5] erhält man nach literaturbekannten Methoden. Einwaagen, Reaktionsbedingungen und Ausbeuten sind aus Tab. 5, die Analysenwerte der neuen Komplexe aus Tab. 7 ersichtlich.

Darstellung von $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM}(\text{CO})_3\text{CNMe}$ und $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3\text{CNSnMe}_3$ ($R = \text{H, Me; M} = \text{Mn, Re}$)

Zur Darstellung der Methylisonitril-Komplexe $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM}(\text{CO})_3\text{CNMe}$ werden die Cyano-carbonylmetallate $\text{Na}[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM}(\text{CO})_3\text{CN}]$ entweder mit der äquimolaren Menge $[\text{Me}_3\text{O}]\text{BF}_4$ oder mit MeI in CH_3CN umgesetzt. Im ersten Fall wird

TABELLE 7

ANALYSENERGEBNISSE VON $\text{Na}[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM}(\text{CO})_3\text{CN}]$, $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM}(\text{CO})_3\text{CNMe}$ UND $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3\text{CNSnMe}_3$ ($R = \text{H, Me; M} = \text{Mn, Re}$)

Komplex	Analysen (gef. (ber.) (%))					
	C	H	M	N	Na	Sn
$\text{Na}[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3\text{CN}]$	37.26 (36.71)	2.47 (2.20)	23.83 (23.98)	6.33 (6.12)	9.76 (10.04)	–
$\text{Na}[\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{Mn}(\text{CO})_3\text{CN}]$	39.41 (39.52)	3.03 (2.88)	22.51 (22.62)	5.49 (5.76)	9.54 (9.46)	–
$\text{Na}[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_3\text{CN}]$	23.55 (23.33)	1.63 (1.40)	51.81 (51.70)	3.80 (3.89)	6.21 (6.38)	–
$\text{Na}[\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{Re}(\text{CO})_3\text{CN}]$	25.38 (25.66)	2.27 (1.87)	49.71 (49.76)	3.44 (3.74)	6.14 (6.14)	–
$\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3\text{CNMe}$	43.55 (43.46)	3.56 (3.65)	24.73 (24.85)	6.29 (6.34)	–	–
$\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{Mn}(\text{CO})_3\text{CNMe}$	45.69 (45.95)	4.18 (4.26)	23.34 (23.39)	5.86 (5.96)	–	–
$\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_3\text{CNMe}$	27.10 (27.27)	2.15 (2.29)	52.71 (52.84)	3.73 (3.98)	–	–
$\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{Re}(\text{CO})_3\text{CNMe}$	29.66 (29.47)	3.26 (2.74)	50.99 (50.86)	3.44 (3.83)	–	–
$\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3\text{CNSnMe}_3$	32.71 (32.48)	3.79 (3.79)	14.71 (14.85)	3.89 (3.79)	–	31.78 (32.09)
$\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_3\text{CNSnMe}_3$	32.82 (23.97)	2.72 (2.80)	37.42 (37.16)	2.89 (2.80)	–	23.51 (23.69)

das Lösungsmittel nach kurzem Rühren im Vakuum abgezogen, der Rückstand in C_6H_6 aufgenommen und filtriert. Die gelben Mn- bzw. farblosen Re-Komplexe werden chromatographisch (Al_2O_3 , Aktivität I, Benzolfraktion) oder durch Kristallisation aus n-Hexan bei $-50^\circ C$ gereinigt. Im zweiten Fall wird mit einem grossen Überschuss an MeI 8 h lang unter Rückfluss erhitzt, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand, wie oben beschrieben, aufgearbeitet.

Zur Darstellung von $\eta^3-C_3H_5M(CO)_3CNSnMe_3$ ($M = Mn, Re$) wird eine Lösung von $Na[\eta^3-C_3H_5M(CO)_3CN]$ ($M = Mn, Re$) in CH_3CN mit der äquimolaren Menge Me_3SnCl 30 min lang bei Raumtemperatur gerührt. Anschliessend wird das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand in n-Hexan aufgenommen und vom entstandenen NaCl abfiltriert. Nach dem Trocknen im Hochvakuum fallen beide Komplexe analysenrein an. Einwaagen, Reaktionsbedingungen und Ausbeuten sind aus Tab. 6, die Analysenergebnisse aus Tab. 7 ersichtlich.

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, *Advances in Organomet. Chem.*, 18 (1980) 1, Academic Press, New York und die dort zit. Lit.
- 2 M. Moll und H.-J. Seibold, *J. Organometal. Chem.*, 248 (1983) 343; H. Behrens, H.-J. Seibold und G. Liehr, *J. Organometal. Chem.*, 248 (1983) 351.
- 3 W.R. McClellan, H.H. Hoehn, H.N. Cripps, E.L. Muetterties und B.W. Howk, *J. Amer. Soc.*, 83 (1961) 1601.
- 4 E.W. Abel und G. Moorhouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1973) 1706.
- 5 B.J. Brisdon, D.A. Edwards und J.W. White, *J. Organometal. Chem.*, 175 (1979) 113.
- 6 G. Davidson and D.C. Andrews, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1972) 126.
- 7 A. Oudeman and T.S. Sorensen, *J. Organometal. Chem.*, 156 (1978) 259.
- 8 P. Hofmann, *Z. Naturforsch. B*, 33 (1978) 251.
- 9 T.A. Albright, R. Hoffmann, Y.-C. Tse und T. D'Ottavio, *J. Amer. Chem. Soc.*, 101 (1979) 3812.
- 10 *Inorganic Synthesis VIII*, (1966) 15.