

Synthese und Reaktivität von Ferrocenyl-Pentacarbonylmangan, $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Fc}$

Max Herberhold* und Heidemarie Kniesel

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, Universitätsstrasse 30,
 D-8580 Bayreuth (Bundesrepublik Deutschland)

(Eingegangen den 9. April 1987)

Abstract

The compound $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Fc}$ can be prepared by the reaction of $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$ with ferrocenyllithium, FcLi . The mangana- β -diketone $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{FcCO})_2]\text{H}$, obtained as a side-product, is converted into $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Fc}$ with concomitant formation of diferrocenoyl, $(\text{FcCO})_2$. In proton-containing solvents the ferrocenyl group of $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Fc}$ is slowly split off in the form of ferrocenylcarbonyl compounds: the aldehyde Fc-CHO is formed in acetonitrile, and the ester Fc-COOCH_3 in methanol. The ferrocenyl-manganese complex, $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Fc}$, reacts with triphenylphosphane to give *cis*- $\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)\text{Fc}$, with *t*-butylisocyanide to give *fac*- $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{CN}^t\text{Bu})_2\text{-COFc}$, and with oxidants such as NOBF_4 or iodine to give the ferricenium cation $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Fc}]^+$.

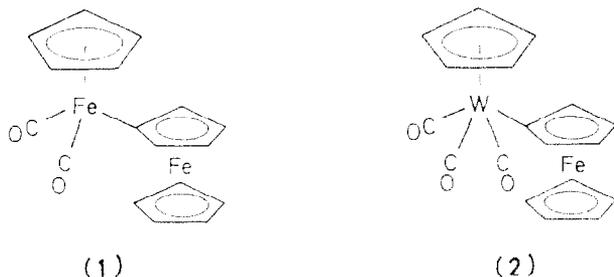
Zusammenfassung

Die Verbindung $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Fc}$ kann durch Umsetzung von $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$ mit Ferrocenyl-lithium, Fc-Li , dargestellt werden. Das als Nebenprodukt erhältliche Mangana- β -diketon $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{FcCO})_2]\text{H}$ wird unter gleichzeitiger Bildung von Diferrocenoyl, $(\text{FcCO})_2$, in $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Fc}$ umgewandelt. In protonhaltigen Solvenzien wird der Ferrocenylrest aus $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Fc}$ langsam in Form von Ferrocencarbonyl-Verbindungen abgespalten: in Acetonitril entsteht der Aldehyd Fc-CHO , in Methanol der Ester Fc-COOCH_3 . Der Ferrocenylmangan-Komplex, $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Fc}$, reagiert mit Triphenylphosphan zu *cis*- $\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)\text{Fc}$, mit *t*-Butylisocyanid zu *fac*- $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{CN}^t\text{Bu})_2\text{COFc}$ und mit Oxidationsmitteln wie NOBF_4 oder Iod zum Ferroceniumkation $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Fc}]^+$.

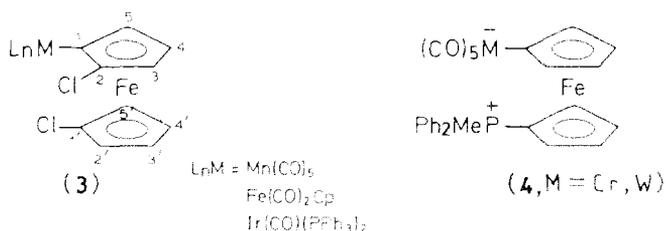
Einleitung

Carbonylmetall-Komplexe mit unsubstituierten η^1 -Ferrocenyl-Liganden sind selten, und alle bisher beschriebenen Beispiele enthalten einen zusätzlichen η^5 -

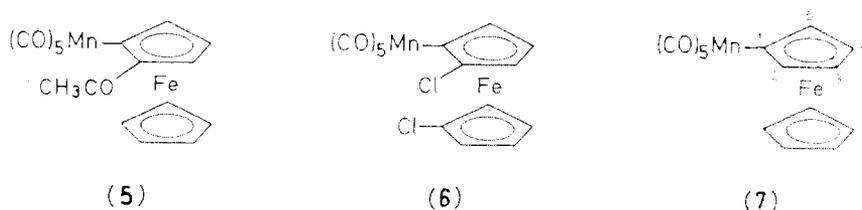
Cyclopentadienyl-Ringliganden am Zentralmetall. Die Untersuchungen beschränkten sich jedoch auf $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Fe}$ (**1**) [1–3], $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Fe}$ [3] und $\text{CpW}(\text{CO})_3\text{Fe}$ (**2**)* [2,3]; für den mit **2** isoelektronischen Nitrosylkomplex $\text{CpW}(\text{NO})_2\text{Fe}$ wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt [4]. Auch Carbonylmetall-Komplexe mit



substituierten η^1 -Ferrocenyl-Liganden sind bekannt: als Beispiele können die 2,1'-Dichlorferrocenyl-Verbindungen des Typs **3** [5] und die Zwitterionen **4** gelten, die Phosphonium-Substituenten am σ -gebundenen Ferrocenylring tragen [6]:



In der Reihe der Pentacarbonylmangan-Komplexe liegen Verbindungen mit 2-Acetylferrocenyl- und 2,1'-Dichlorferrocenyl-Liganden, **5** [7] bzw. **6** [5], vor. Die Darstellung des unsubstituierten Ferrocenyl-pentacarbonylmangans, $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Fc}$ (**7**), und einiger Derivate ist Thema der vorliegenden Arbeit.



Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter N_2 -Atmosphäre durchgeführt. Die Lösungsmittel Pentan, Toluol, Diethylether und Tetrahydrofuran (THF) wurden zunächst über Na/K -Legierung, Methylenechlorid über P_4O_{10} , Methanol über Magnesiumspänen, am Rückfluss erhitzt und dann im N_2 -Strom abdestilliert. Acetonitril und Dimethylformamid wurden über Molekularsieb getrocknet.

* Abkürzungen: Fc = Ferrocenyl, $\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4$; Cp = Cyclopentadienyl, $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$; Ph = Phenyl, C_6H_5 ; ^tBu = t-Butyl, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$.

Synthese von Ferrocenyl-pentacarbonylmangan, Mn(CO)₅Fc (7)

Zur Darstellung von Ferrocenyl-lithium, FcLi, (vgl. Ref. [8]) wurde eine Lösung von 1.59 g (6 mmol) Ferrocenylbromid, FcBr, in 40 ml Diethylether bei -78°C mit der äquivalenten Menge einer ⁿBuLi-Lösung (Merck, 3.75 ml einer 1.6 molaren Hexanlösung) umgesetzt. Beim Auftauen auf Raumtemperatur fiel FcLi als oranger Feststoff aus. Die überstehende Lösung wurde vorsichtig abgetrennt und das Produkt FcLi im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute 0.98–1.04 g (ca. 85–90%).

Eine Lösung von ca. 1 g (5.2 mmol) des so frisch hergestellten Ferrocenyl-lithiums, FcLi, in 60 ml THF wurde bei -78°C zu einer Lösung von 1.10 g (4 mmol) Mn(CO)₅Br in 30 ml THF gegeben. Nach dem Auftauen auf Raumtemperatur wurde noch 1.5 h gerührt, bevor das Solvens im Vakuum abgezogen wurde. Der Rückstand wurde mehrmals mit Toluol extrahiert, die Toluol-Lösung wurde zur Trockne gebracht und das Rohprodukt an einer mit Kieselgel (Matrex TM 60, 70–200 μ) gefüllten Chromatographiesäule (20 \times 2 cm) aufgetrennt. Bei der Elution mit Pentan wurde zuerst das Hauptprodukt Mn(CO)₅Fc (7) als orange Zone ausgewaschen; mit CH₂Cl₂ folgte anschliessend das β -Diketon 3-Tetracarbonylmangana-diferrocenyl-2,4-diketon, *cis*-[(CO)₄Mn(FcCO)₂]H (8), als rote Zone und schliesslich mit CH₂Cl₂/Et₂O-Gemischen (1/1) Diferrocenoyl, (FcCO)₂ (9) als violette Zone. Komplex 7 wurde bei -78°C aus Pentan kristallisiert. Orange Kristalle, Schmp. 81–82 $^{\circ}\text{C}$, Ausbeute 1.14 g (3 mmol, 75%). (Gef.: C, 47.68; H, 2.60; Mn, 14.4%; Molmasse 380, massenspektroskopisch. C₁₅H₅FeMnO₅ (380.02) ber.: C, 47.41; H, 2.39; Mn, 14.46%).

Die Nebenprodukte *cis*-[(CO)₄Mn(FcCO)₂]H (8) und (FcCO)₂ (9) konnten aus Methylchlorid/Pentan bei -78°C kristallisiert und anhand ihrer Spektren charakterisiert werden (Tabellen 1 und 2a). Komplex 8 bildet rote Kristalle, die beim Erwärmen in Lösung in ein Gemisch von 7 und 9 übergehen. Auch im Massenspektrum liessen sich nur die Sekundärprodukte Mn(CO)₅Fc (7, 14%) und (FcCO)₂ (9, 3%) sowie deren Fragmente beobachten (Basispeak: FcH (100%)).

Das violette Diferrocenyl- α -diketon 9 zeigt im Massenspektrum neben dem Molekülpeak (*m/e* 426, *I*_{rel} 80%) das durch homolytische Spaltung entstehende Fragment Ferrocenoyl, FcCO⁺ (*m/e* 213, *I*_{rel} 100%) als besonders intensives Bruchstück (Tabelle 1).

Die Ausbeute an den Nebenprodukten 7 und 9 hängt von den Reaktionsbedingungen ab; bei Tieftemperatur-Umsetzungen (-78°C) entsteht primär *cis*-[(CO)₄Mn(FcCO)₂]Li als einziges Produkt; erst beim Aufwärmen bildet sich Mn(CO)₅Fc (7). Diferrocenoyl (9) konnte in Mengen bis zu 0.12 g (10.8%, bez. auf FcLi) isoliert werden.

Abspaltung des Ferrocenyl-Liganden aus Mn(CO)₅Fc (7)

(a) *In Acetonitril.* Eine Lösung von 114 mg (0.3 mmol) Mn(CO)₅Fc (7) in 30 ml Acetonitril wurde 63 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde dann über Na₂SO₄ filtriert und zur Trockne gebracht. Der Rückstand wurde mehrmals mit Pentan extrahiert und der konzentrierte Pentan-Extrakt an Kieselgel chromatographiert. Mit Pentan wurde sehr wenig Ferrocen (FcH), mit CH₂Cl₂ das Ausgangsmaterial Mn(CO)₅Fc (7) (51 mg, 45%) und mit Diethylether schliesslich Ferrocenyaldehyd, Fc-CHO (24 mg, 37%; Schmp. 129–131 $^{\circ}\text{C}$) eluiert.

(b) *In Methanol.* Eine Lösung von 95 mg (0.25 mmol) Mn(CO)₅Fc (7) in 30 ml Methanol wurde 67 h bei Raumtemperatur gerührt und dann zur Trockne gebracht.

Der Rückstand wurde wiederholt mit Pentan extrahiert, der Pentanauszug zur Trockne gebracht, das Produktgemisch in wenig CH_2Cl_2 aufgenommen und über eine mit Kieselgel gefüllte Säule getrennt. Mit CH_2Cl_2 entwickelten sich drei Zonen: die erste (orange) enthielt den unveränderten Ferrocenylkomplex **7** (12 mg, 13%), die zweite (gelbe) den Methylester der Ferrocencarbonsäure, Fc-COOMe (42 mg, 69%, gelbe Nadeln aus Hexan, Schmp. 68–69 °C) und die dritte (rote) Spuren des Aldehyds Fc-CHO .

(c) *Unter Hydroformylierungs-Bedingungen in Dimethylformamid (DMF).* In einem 100 ml-Laborautoklaven wurden auf eine orange Lösung von 114 mg (0,3 mmol) $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Fc}$ (**7**) in 25 ml DMF nacheinander 8 bar Propen, 15 bar CO und 15 bar H_2 aufgepresst. Die Reaktionslösung wurde 20 h bei 100 °C gerührt. Die dunkelrote Lösung wurde im Vakuum zur Trockne gebracht und der Rückstand mit CH_2Cl_2 extrahiert. Bei der Trennung des Produktgemisches durch präparative Dünnschicht-Chromatographie entwickelten sich mit CH_2Cl_2 mehrere Zonen, die wenig Ferrocen, dann Ferrocenaldehyd, Fc-CHO (11 mg, 17%), und schliesslich Ferrocenyl-methylalkohol, $\text{Fc-CH}_2\text{OH}$ (30 mg, 47%, gelbe Nadeln aus Pentan bei –20 °C, Schmp. 78–80 °C) enthielten.

Tabelle 1

Charakterisierung der Ferrocen-Verbindungen

	FcH	Fc- CH_2OH (vgl. [9a]) ^a	Fc-CHO (vgl. [9b]) ^a	Fc-COOMe (vgl. [9c]) ^a	(Fc-CO) ₂ (9) (vgl. [9d]) ^a
Farbe	gelb-orange	gelb	orange	gelb	violett
Schmp. (°C)	173	78–80	129–131	68–69	194–195
IR: $\nu(\text{CO})$ (cm^{-1}) KBr	–	–	1664	1710	1641
¹ H-NMR (Raumtemp.) ^b					
$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$	4.15s	4.21	4.26s	4.15s	4.21s
$\delta(\text{H}^2-\text{H}^5)$		4.29vt; 4.39vt	4.57vt; 4.77vt ^c	4.37vt; 4.79vt ^c	4.61vt; 4.91vt ^c
Sonstige		1.60(OH) ^d	9.94s(CHO)	3.77s(OCH ₃)	–
¹³ C-NMR (Messstemp. (°C)) ^b		(–40)	(–20)	(–40)	(–20)
$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$	67.9	68.16	69.64	69.64	70.44
$\delta(\text{C}^2-\text{C}^5)$		67.88; 68.33	(69.6); 73.3 ^e	69.91; 71.4	70.55; 73.6
$\delta(\text{C}^1)$		87.9	79.0	70.5	74.3
$\delta(\text{C}=\text{O})$		–	193.9	172.5	197.8
Sonstige		60.6 (CH ₂)	–	51.9 (OCH ₃)	–
MS [m/e], (I_{rel} (%))					
M^+	186 (100%)	216 (90%) 138 (100%) (CpFeOH^+)	214 (100%) (186 (74%)) (FcH^+)	244 (100%)	426 (80%) 213 (100%) (FcCO^+)

^a Literaturangaben zu den hier charakterisierten Ferrocen-Verbindungen finden sich in Gmelin's Handbuch [9a–d]. ^b Alle Messungen in CDCl_3 . ^c Das virtuelle Triplet (vt) bei tieferem Feld entspricht den α -Protonen H^2/H^5 , vgl. [9a–d]. ^d Das Signal der Methylenprotonen CH_2 liegt unter dem der Ferrocenylprotonen bei ca. δ 4.3. ^e Das beobachtete Signal bei δ 73.3 entspricht den β -Kohlenstoffatomen C^3/C^4 , vgl. [9b].

Die Ferrocen-Derivate Fc-CH₂OH, Fc-CHO und Fc-COOME wurden anhand ihrer IR-, NMR- und Massenspektren charakterisiert (Tabelle 1). Die spektroskopischen Daten stimmen im erwarteten Rahmen mit den in der Literatur [9] dokumentierten Angaben überein.

Carbonylierung von Ferrocenyl-pentacarbonylmangan, Mn(CO)₅Fc (7)

Auf eine Lösung von 114 mg (0.3 mmol) Mn(CO)₅Fc (**7**) in 30 ml Pentan wurden 35 bar Kohlenmonoxid aufgepresst, dann wurde das Reaktionsgemisch 40 h bei 100 °C gehalten. Nach dem Abkühlen und Entspannen des Autoklaven enthielt die orange Pentanlösung einen hell-orangen Niederschlag. Die gesamte Suspension wurde zur Trockne gebracht, der Rückstand in wenig CH₂Cl₂ gelöst und das Rohprodukt durch Säulenchromatographie an Kieselgel getrennt. Bei der Elution mit CH₂Cl₂ konnte eine orange Zone, mit CH₂Cl₂/Et₂O eine rote Zone eluiert werden. Die erstere enthielt den Ausgangs-Ferrocenylkomplex Mn(CO)₅Fc (**7**) (49 mg, 43%), die zweite den Ferrocenoylkomplex Mn(CO)₅COFc (**10**; hell-orange Kristalle, 70 mg, 57%).

Umsetzungen von Mn(CO)₅Fc (7) unter Substitution von CO-Liganden

(a) *Mit Triphenylphosphan.* 107 mg (0.28 mmol) **7** und 75 mg (0.28 mmol) PPh₃ wurden in 30 ml Toluol gelöst. Die Lösung wurde so lange (4 h) bei 100 °C gehalten, bis die ν(CO)-Absorptionen von **7** im IR-Lösungsspektrum verschwunden waren. Das Solvens wurde abgezogen, der Rückstand mehrmals mit Pentan extrahiert und die konzentrierte Pentanlösung auf eine mit Kieselgel in Pentan gefüllte Chromatographiersäule gegeben. Ein schwach gelber Vorlauf in Pentan enthielt u.a. wenig Ferrocen, FcH, und Triphenylphosphan, PPh₃. Das Produkt *cis*-[Mn(CO)₄(PPh₃)Fc] (**11**) wurde mit CH₂Cl₂ eluiert und bei -78 °C aus Pentanlösung in Form oranger Kristalle vom Schmp. 156–159 °C erhalten. Ausbeute 125 mg (73%).

(b) *Mit t-Butylisonitril.* Zu einer Lösung von 122 mg (0.32 mmol) Mn(CO)₅Fc (**7**) in 30 ml THF wurden 0.25 ml (184 mg, 2.22 mmol) t-Butylisonitril gegeben. Die Reaktionslösung wurde 1.5 h auf 60 °C erhitzt und dann zur Trockne gebracht. Der Rückstand wurde in Pentan gelöst und die konzentrierte Pentanlösung auf eine mit Kieselgel in Pentan gefüllte Säule gegeben. Mit Methylenchlorid wurde eine schwach gelbe Zone ausgewaschen, die Spuren von Ferrocen enthielt; der Komplex *fac*-[Mn(CO)₃(CN^tBu)₂COFc] (**13**) wurde mit CH₂Cl₂/Et₂O als rote Zone eluiert und aus Pentanlösung bei -78 °C kristallisiert. Oranges Produkt, Ausbeute über 150 mg (> 90%).

Wenn die THF-Lösung von **7** und t-Butylisonitril nicht erhitzt, sondern über Nacht (17 h) bei Raumtemperatur gerührt wurde, liess sich bei der Chromatographie über Silicagel nach viel unverändertem Mn(CO)₅Fc (**7**, Elution mit CH₂Cl₂) eine orange Zone mit Et₂O/CH₂Cl₂ (1/1) eluieren, die neben *fac*-[Mn(CO)₃(CN^tBu)₂COFc] (**13**) auch etwas *cis*-[Mn(CO)₄(CN^tBu)COFc] (**12**) enthielt. Die orangenen Komplexe **12** und **13** wurden durch Dünnschicht-Chromatographie an Silicagel getrennt; dabei wurden 18 mg **12** erhalten (Ausbeute: 1.2%).

Oxidation von Ferrocenyl-pentacarbonylmangan, Mn(CO)₅Fc (7)

(a) *Mit Nitrosyl-tetrafluoroborat.* Eine orange Lösung von 148 mg (0.39 mmol) **7** in 30 ml CH₂Cl₂ wurde mit 124 mg (1.06 mmol) festem NO⁺BF₄⁻ versetzt. Dabei

schlug die Farbe sofort nach braun-grün um; das IR-Lösungsspektrum bestätigte, dass sich **7** vollständig umgesetzt hatte. Die Reaktionslösung wurde über Na_2SO_4 filtriert und das Filtrat mit Pentan überschichtet. Das entstehende braune Pulver $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Fc}]\text{BF}_4$ (**14**) wurde abgetrennt, zweimal mit Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute 135 mg (74%), Schmp. 142–145 °C (Zers.). (Gef.: C, 38.35; H, 2.00; B, 2.25; F, 15.5; Mn, 11.4. $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{BF}_4\text{FeMnO}_5$ (466.83) ber.: C, 38.59; H, 1.94; B, 2.32; F, 16.28; Mn, 11.77%).

(b) *Mit Iod.* Eine Lösung von 122 mg (0.32 mmol) $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Fc}$ (**7**) in 40 ml Pentan wurde mit 165 mg (0.65 mmol) festem I_2 versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 40 min bei Raumtemperatur gerührt und dann über Na_2SO_4 filtriert; das Filtrat war schwach violett gefärbt. Der Rückstand wurde mit CH_2Cl_2 von Na_2SO_4 abgelöst und das Filtrat mit Pentan überschichtet. Aus diesem Lösungsmittelgemisch schieden sich bei -20°C schwarze Nadeln der Zusammensetzung $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Fc}]_4\text{I}_4$ (**15**) aus. Ausbeute 227 mg (80%). Schmp. 94 °C (Zers.). (Gef.: C, 20.13; H, 1.13; I, 57.3; Mn, 6.08. $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{FeI}_4\text{MnO}_5$ (887.64) ber.: C, 20.30; H, 1.02; I, 57.18; Mn, 6.19%).

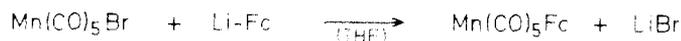
Spektren

Folgende Spektrometer standen zur Verfügung: IR-Spektren: Perkin–Elmer 983 G. ^1H -NMR-Spektren: JEOL JNM PMX 60, Bruker AC 300. ^{13}C -NMR-Spektren: JEOL FX 90Q, Bruker AC 200, Bruker AC 300. ^{31}P -NMR-Spektren: JEOL FX 90Q. Massenspektren: Varian MAT CH7, Finnigan MAT 8500.

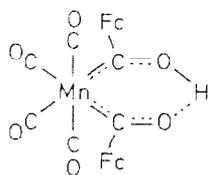
Ergebnisse und Diskussion

Darstellung und Charakterisierung von $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Fc}$ (**7**)

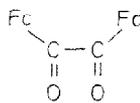
Durch Umsetzung von $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$ mit Ferrocenyl-lithium, FcLi , wurde der orange Komplex $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Fc}$ (**7**) in 75% Ausbeute erhalten. Bei der Säulenchromatographie des Rohprodukts an Silicagel wurden ausserdem Tetracarbonylmangana-diferrocenyl-diketon, *cis*- $[(\text{CO})_4\text{Mn}(\text{FcCO})_2]\text{H}$ (**8**) und Diferrocenoyl (**9**) als Nebenprodukte isoliert. Ferrocen entstand nur in Spuren.



7



(8)



(9)

Der rote Tetracarbonyl-Komplex **8**, der den von Lukehart und Mitarbeitern untersuchten Metalla- β -diketonen [10] entspricht, wurde röntgenstrukturanalytisch aufgeklärt [11]. Er zersetzt sich langsam in Lösung unter Bildung von **7** und **9**.

Die Zusammensetzung von $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Fc}$ (**7**) ergibt sich aus Elementaranalyse und Massenspektrum (Tabelle 2a). Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren zeigen – ebenso wie bei **8** und **9** – das typische Muster des unsubstituierten Ferrocenylrests (Tabellen 1 und 2a). Für das Metalla- β -diketon **8** ist im ^1H -NMR-Spektrum ein bei sehr

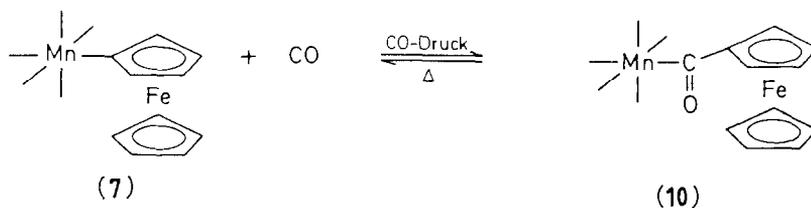
niedrigem Feld (δ 20.75 in Toluol- d_8) auftretendes Singulett charakteristisch, das dem in einer Wasserstoffbrücke gebundenen, enolischen Proton entspricht. Auch bei vergleichbaren Rhena- und Ferra- β -diketonen wird das enolische Proton im Bereich von δ 19–21 ppm beobachtet (vgl. [10]), entsprechende Mangana- β -diketone sind offenbar bisher nicht beschrieben worden. (Das "organische" Analogon 1,3-Diferrocenyl- β -diketon (= Diferrocenoylmethan) ist bekannt [12,13]; es liegt in Lösung in der Enolform $\text{CH}(\text{FcCO})_2\text{H}$ vor. Das enolische Proton wurde jedoch im ^1H -NMR-Spektrum [13] nicht beobachtet, – vermutlich weil im Solvens CDCl_3 rasch H/D-Austausch eintritt.)

Reaktivität von $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Fc}$ (7)

Der Komplex $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Fc}$ (7) ist in allen gängigen organischen Lösungsmitteln löslich, er reagiert jedoch mit protonenhaltigen Solvenzien. In Acetonitril bildet sich bei Raumtemperatur langsam Ferrocenolaldehyd, Fc-CHO ; bei höherer Temperatur (60°C) wurde nur Ferrocen, FcH , erhalten. In Methanol entsteht der Ester Fc-COOMe neben sehr wenig Aldehyd Fc-CHO . Bei einem Versuch, $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Fc}$ (7) als Katalysator für die Hydroformylierung von Propen zu verwenden, entstand unter 15 bar CO und 15 bar H_2 wieder Ferrocenolaldehyd, Fc-CHO , neben dem (daraus) durch Hydrierung gebildeten Alkohol $\text{Fc-CH}_2\text{OH}$.

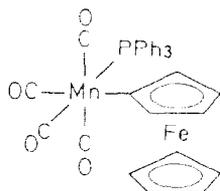
Die Bildung von Ferrocenyl-carbonyl-Verbindungen (Fc-CHO , Fc-COOMe) aus 7 liess vermuten, dass sich der Ferrocenylrest unter Wanderung an einen benachbarten terminalen CO -Liganden ("CO-Insertion") in eine Ferrocenoylgruppe umwandeln kann. Obwohl eine Pentanlösung von 7 bei Raumtemperatur nicht mit CO reagierte, konnte bei 100°C unter 35 bar CO eine partielle Carbonylierung zu Ferrocenoyl-pentacarbonylmangan, $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{-COFc}$ (10), erreicht werden; der hell-orange gefärbte Komplex 10 ist in Pentan unlöslich. (Bei 120°C trat bereits starke Zersetzung von 7 ein, wobei $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ und Fc-CHO neben wenig $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{-COFc}$ (10) isoliert wurden.)

In chlorierten Methanen (CH_2Cl_2 , CHCl_3) und Ethern (Et_2O , THF) ist 10 löslich. In Lösung wird jedoch langsame CO -Abspaltung beobachtet; die Decarbonylierung zu $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Fc}$ (7) lässt sich ^1H -NMR-spektroskopisch schon oberhalb 0°C gut verfolgen:



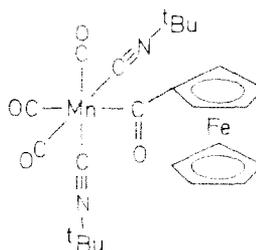
Zur Überprüfung der Substitution von CO -Liganden in $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Fc}$ (7) wurden Umsetzungen mit Triphenylphosphan und *t*-Butylisocyanid, PPh_3 bzw. $\text{C}\equiv\text{N-}^t\text{Bu}$, durchgeführt. Bei der Reaktion von 7 mit PPh_3 entstand – auch bei fünffachem Überschuss von PPh_3 – nur das monosubstituierte Derivat *cis*- $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)\text{Fc}]$ (11). Das ^{31}P -NMR-Spektrum von 11 zeigt nur ein einziges Signal (48.0 ppm, rel. H_3PO_4 , in CDCl_3 , 0°C); es ist demnach sicher, dass ausschliesslich das *cis*-Isomere gebildet wurde. Es wurden keine Hinweise auf die Bildung eines Ferrocenoyl-Komplexes gefunden, der in Analogie zu der bei der Reaktion von $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Me}$ mit

PPh_3 [14] entstehenden Acylverbindung $\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)\text{COCH}_3$ zumindest intermediär auftreten könnte. In ähnlicher Weise wurde auch bei der Umsetzung von $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Ph}$ mit PPh_3 nicht die Benzoylverbindung $\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)\text{COPh}$, sondern nur der Phenylkomplex $\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)\text{Ph}$ isoliert [15].



cis - $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)\text{Fc}]$

(11)



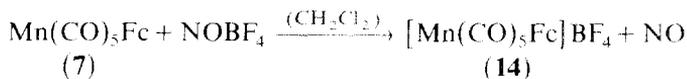
fac - $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{CN}^t\text{Bu})_2\text{COFc}]$

(13)

Bei der analogen Reaktion von $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Fc}$ (7) mit 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan wurde jedoch der Ferrocenoyl-Komplex $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)\text{COFc}$ erhalten, der eine faciale Anordnung der drei CO-Liganden enthält ($\delta(^{31}\text{P})$ 78.4 ppm) [16].

Im Gegensatz zu Triphenylphosphan reagiert auch überschüssiges *t*-Butylisonitril mit 7 unter Bildung von Ferrocenoyl-Komplexen. Bei Raumtemperatur verläuft die Umsetzung in THF-Lösung schleppend, und es entstehen nebeneinander *cis*- $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{CN}^t\text{Bu})\text{COFc}]$ (12) und *fac*- $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{CN}^t\text{Bu})_2\text{COFc}]$ (13). In siedendem THF wird die Bildung von 13 vollständig. Die faciale Konfiguration ergibt sich aus dem IR-Spektrum, das mit zwei $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ -Absorptionen (2186 und 2166 cm^{-1} in KBr) zwei zueinander *cis*-ständige Isonitril-Liganden anzeigt und im $\nu(\text{CO})$ -Bereich das einfache Muster der facialen Tricarbonylmetall-Gruppierung (2006 vs und 1949 vs cm^{-1} in KBr) erkennen lässt. Auch bei früher beschriebenen Umsetzungen von Alkyl-pentacarbonylmangan-Komplexen $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{R}$ (R = Methyl, Benzyl und *p*-Chlorbenzyl) mit Isonitrilen $\text{R}'\text{-N}\equiv\text{C}$ (R' = *n*-Butyl, *t*-Butyl, Cyclohexyl) wurden stets CO-Insertionsprodukte gebildet [17]; dabei wurde die Isonitril-Komponente im Unterschuss eingesetzt, und als Produkte wurden Tetracarbonyle $\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{CNR}')\text{COR}$ (in Form von *cis-trans*-Gemischen) erhalten.

Mit Stickstoffmonoxid, NO, reagiert $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Fc}$ (7) bei Raumtemperatur nicht. Dagegen lässt es sich (wie Ferrocen selbst [18]) durch Nitrosyltetrafluoroborat, NO^+BF_4^- , zum paramagnetischen Kation oxidieren:



Die entsprechende Oxidation mit elementarem Iod ergibt ein Produkt, das nach der Elementaranalyse die Zusammensetzung $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Fc}]_4\text{I}_4$ (15) hat. Die IR-Spektren im $\nu(\text{CO})$ -Bereich (Tabelle 2b) lassen keinen Zweifel, dass 14 und 15 dieselbe kationische Spezies enthalten. Das Produkt 15 entsteht offenbar auch, wenn Iod im leichten Unterschuss oder Überschuss ($7/\text{I}_2 = 1/1-3$) eingesetzt wird; dabei bleiben dann entweder unverändertes 7 oder I_2 übrig. Mit wässriger Thiosulfatlösung, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, wird 15 wieder zu $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Fc}$ (7) reduziert. – Bei der seit langem bekannten Oxidation von Ferrocen mit elementarem Iod [19] wurde neben der

Bildung des Ferroceniumtriiodids, $\text{FcH}^+ \text{I}_3^-$, dessen Struktur röntgenographisch gesichert ist [20], auch die Entstehung weiterer Polyiodide beobachtet.

Spektren

Die zur Charakterisierung der neuen Carbonylmangan-Komplexe wichtigen spektroskopischen Daten sind in den Tabellen 2a und 2b zusammengestellt.

Die Muster der IR-Absorptionen der Pentacarbonylmangan-Verbindungen im $\nu(\text{CO})$ -Bereich sind vergleichbar (Tabelle 3). Gegenüber dem Bromokomplex

Tabelle 2a

Spektroskopische Charakterisierung der Carbonylmangan-Komplexe

	$\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Fc}$ (7)	$[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{FcCO})_2]\text{H}$ (8)	$\text{Mn}(\text{CO})_5\text{-COFc}$ (10)	$\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)\text{Fc}$ (11)
<i>IR</i> (cm^{-1})				
$\nu(\text{CO})$, (CH_2Cl_2)	2115m	2064m	2114m	2063m
	2016vs	1976vs	2048w	1985s
	1992m	1952s	2014vs	1974vs
			1996sh	1943s
$\nu(\text{C=O})$, (KBr)		1588br	1582	
Ferrocenoyl				
¹ H-NMR (CDCl_3) ^a				
Ferrocenyl				
$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$	4.07s (5)	4.20s (10)	4.22s (5)	4.00s (5)
$\delta(\text{H}^2-\text{H}^5)$	3.89vt(2)	4.69vt (4)	4.46vt (2)	3.71vt (2)
	4.32vt (2)	5.01vt (4)	4.66vt (2)	4.17vt (2)
Sonstige		20.75s (1)		7.28m (15)
		(0 °C, Toluol- <i>d</i> ₈)		(PPh_3)
¹³ C-NMR (CDCl_3)				
	(-20 °C) ^b	(-20 °C) ^c	(25 °C) ^d	(-40 °C) ^{c,e}
Ferrocenyl				
$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$	69.08	70.2	69.65	68.62s
$\delta(\text{C}^2-\text{C}^5)$	(~ 69.10)	71.0	69.72	(~ 68.7)
	79.4	73.2	71.27	79.9d (³ J 3.5 Hz)
$\delta(\text{C}^1)$	75.3	82.4	94.6	82.6d (² J 17 Hz)
$\delta(\text{C=O})$ (FcCO)	-			-
$\delta(\text{CO})$ (Mn)	208.3 ^f			213.5d (² J 14.5 Hz)
	210.3 ^g			216.9d (² J 22.2 Hz) ^h
				217.1d (² J 16.2 Hz)
Sonstige				
				Phenyl ⁱ
<i>MS</i> [<i>m/e</i>], (<i>I</i> _{rel} (%))				
<i>M</i> ⁺	380 (20%)		408 (7%)	614 (2%)
				502 (14%) $\text{Mn}(\text{PPh}_3)\text{Fc}^+$
				316 (40%) $\text{Mn}(\text{PPh}_2\text{C}_6\text{H}_4)^+$
MnFc^+	240 (100%)	240 (100%)	240 (100%)	240 (47%)

^a Messungen bei der Arbeitstemperatur des Gerätes JEOL JNM PMX 60 (35 °C); Abkürzungen: s Singulett, m Multipllett, vt virtuelles Triplett; Rel. Intensitäten in Klammern. ^b Bruker AC 200. ^c JEOL FX 90Q. ^d Bruker AC 300. ^e Bei Raumtemperatur wurden folgende Ferrocenylsignale beobachtet: δ 68.73s (C_5H_5), δ 68.82s (C^3/C^4), δ 80.3d (C^2/C^5 , ³J 3.3 Hz), und δ 83.1d (C^1 , ²J 16.75 Hz); Gerät Bruker AC 300. ^f *trans* zu Fc. ^g *cis* zu Fc. ^h *cis* zu PPh_3 und Fc. ⁱ Phenylgruppen des Liganden PPh_3 ; δ 128.2d (C^3/C^5 , ³J 9.4 Hz); δ 130.1d (C^4 , ⁴J 1.7 Hz); δ 133.5d (C^2/C^6 , ²J 10.25 Hz); δ 133.2d (C^1 , ¹J 39.3 Hz). Das Spektrum ähnelt dem des freien Triphenylphosphans [24].

Tabelle 2b

Spektroskopische Charakterisierung der Carbonylmangan-Komplexe

	Mn(CO) ₄ ⁻ (CN ^t Bu)COFc (12)	Mn(CO) ₅ ⁻ (CN ^t Bu) ₂ COFc (13)	[Mn(CO) ₅ Fc]BF ₄ (14)	[Mn(CO) ₅ Fc]I ₄ (15)
<i>IR (cm⁻¹)</i>				
<i>ν</i> (CO), (CH ₂ Cl ₂)	2072m 1990vs 1961s	2008vs 1940s ₁ 1932s ₁ ^f	2129m 2072vw 2034vs	2128m 2071w 2036vs ₁ 2021vs ₁ ^f
<i>ν</i> (CN), (CH ₂ Cl ₂)	2181m	2182m 2158m		
<i>ν</i> (C=O), (KBr) Ferrocenoyl	1576	1517		
¹ H-NMR (CDCl ₃) ^a				
Ferrocenyl				
δ(C ₅ H ₅)	4.18s (5)	4.14s (5)		
δ(H ² -H ⁵)	4.36vt (2) 4.67vt (2)	4.25vt (2) 4.67vt (2)		
Sonstige	1.49s (9) (^t Bu)	1.41s (18) (^t Bu)		
¹³ C-NMR (CDCl ₃)				
Ferrocenyl				
δ(C ₅ H ₅)		68.96		
δ(C ² -C ⁵)		~ 69.2 69.8		
δ(C ¹)		94.6		
δ(C=O) (FcCO)		269.5		
δ(CO) (Mn)		215.7(br) ^d 218.6(br) ^e		
Sonstige		t-Butyl ^f		
<i>MS [m/e], (I_{rel} (%))</i>				
M ⁺	463 (1%)	519 (M+1) ¹ (0.5%)	(380) ^g	(380) ^g
Mn(^t BuNC)Fc ⁺	323 (42%)	323 (34%)		
Mn(HNC)Fc ⁺	267 (100%)	267 (100%)		
MnFc ⁺	240 (100%)	240 (100%)	240 (100%)	254 (60%) I ₂ ⁻ 240 (100%)

^a Messungen bei der Arbeitstemperatur des Gerätes JEOL JNM PMX 60 (35 °C); Abkürzungen: s Singulett, m Multipllett, vt virtuelles Triplett; Rel. Intensitäten in Klammern. ^b Paramagnetische Komplexe. ^c JEOL FX 90Q. ^d *trans* zu FcCO. ^e *trans* zu ^tBuNC. ^f Ligand *t*-Butylisocyanid; δ 30.2 (CH₃), 56.8 (CMe₃) und 159.5 (^tBuNC)(br). ^g Spektrum von Mn(CO)₅Fc (7).

Mn(CO)₅Br ist die Ladungsdichte im [Mn(CO)₅]-Fragment des Ferrocenylkomplexes Mn(CO)₅Fc (7) wohl etwas erhöht. Am empfindlichsten sollte die Frequenz der Bande bei niedrigster Energie (2000–1990 cm⁻¹) auf die Variation der Ladungsdichte ansprechen; diese Absorption wird der Streckschwingung (Rasse A₁) der zum Bromo- bzw. Ferrocenyl-Liganden *trans*-ständigen CO-Gruppe zugeordnet [21]. Die Frequenz dieser A₁-Bande ändert sich jedoch nur geringfügig, wenn elektronenziehende Substituenten wie in **5** und **6** am η¹-Ferrocenylrest hängen; allerdings wird die Symmetrie des Komplexes erniedrigt, was sich in der Aufspal-

Tabelle 3

IR-Lösungsspektren der Pentacarbonylmangan-Komplexe im $\nu(\text{CO})$ -Bereich

Komplex	Solvens	$\nu(\text{CO})$ (cm^{-1})				Ref.	
		$(A_1)_{eq}$	(E)	$(A_1)_{ax}$			
$\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Fc}$ (7)	Cyclohexan	2113m	2043w	2018vs	1993vs	^a	
$\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Fc}'$							
$\text{Fc}' = 2\text{-Acetylferrocenyl}$ (6)	Cyclohexan	2117w	2060w	2024s	2014s	1991s	7
$\text{Fc}' = 2,1'\text{-Dichlorferrocenyl}$ (5)	Hexan	2120m	2057w	2027w	2024sh	2000s	5
$\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$	Cyclohexan	2134w		2050vs		2001s	^a
$[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Fc}]\text{BF}_4$ (14)	Dichlormethan ^b	2129m	2072vw	2034vs			^a
$[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Fc}]\text{I}_4$ (15)	Dichlormethan ^b	2128m	2071w	2036vs	2021vs		^a

^a Diese Arbeit. ^b Die Salze **14** und **15** sind in Cyclohexan unlöslich.

tung der intensiven E-Bande (um 2020 cm^{-1}) äussert, die der entarteten Valenzschwingung der vier equatorialen CO-Liganden entspricht (vgl. [7]). Die Ladungsdichte im $[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ -Teil der Komplexe scheint durch die Art des Ferrocenyl-Liganden nur wenig beeinflusst zu werden; nicht einmal die Oxidation zum Ferrocenium-Kation (in **14** und **15**) bewirkt grössere Änderungen in den $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen.

Die ^1H -NMR-Spektren der diamagnetischen Ferrocenylkomplexe (**7–13**) zeigen in allen Fällen das typische "Ferrocenylmuster" [22,23] mit einem sehr intensiven Singulett, das dem unsubstituierten Cyclopentadienylring entspricht, und zwei virtuellen Triplets, die dem A,A',B,B'-Spinsystem der Protonen H^2/H^5 und H^3/H^4 am substituierten Ring zuzuordnen sind (Intensitätsverhältnis 5/2/2). Bei den Ferrocenyl-substituierten Carbonylverbindungen Fc-CHO, Fc-COOMe und $(\text{Fc-CO})_2$ (Tabelle 1) wird stets das bei niedrigerem Feld liegende Pseudotriplett den zur Carbonylgruppe α -ständigen Protonen H^2/H^5 zugeordnet (vgl. [9b–d]).

Die ^{13}C -Signale der CO-Liganden am oktaedrisch koordinierten Manganatom (Tabelle 2a und 2b) lassen sich bei $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Fc}$ (**7**) eindeutig aufgrund ihrer Intensität den vier zum Fc-Liganden *cis*-ständigen (δ 210.33) und dem einen *trans*-ständigen CO-Liganden (δ 208.25) zuordnen. Eine ähnliche Überlegung zeigt bei *fac*- $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{CN}^t\text{Bu})_2\text{COFc}]$ (**13**), dass das intensive Signal (δ 218.64) zu den beiden zu den Isonitril-Liganden *trans*-ständigen CO-Liganden gehört, während die bei δ 215.72 auftretende Absorption dem zur Ferrocenoylgruppe *trans*-ständigen CO entspricht. Bei *cis*- $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)\text{Fc}]$ (**11**) repräsentiert das intensivste Dublett bei δ 216.86 sicherlich die beiden CO-Liganden, die sowohl zur Ferrocenyl- als auch zur Phosphangruppe in *cis*-Position stehen. Die Massenspektren der Mangankomplexe **7**, **10** und **11–13** (Tabelle 2a und 2b) zeigen alle das Molekülion; als besonders intensives Fragment wird MnFc^+ (m/e 240) beobachtet.

Dank

Herrn Prof. B. Wrackmeyer und Frau Dipl.-Chem. C. Stader danken wir für die Aufnahme und Diskussion von NMR-Spektren. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für die finanzielle Förderung unserer Arbeiten zu grossem Dank verpflichtet.

Literatur

- 1 A.N. Nesmeyanov, L.G. Makarova und V.N. Vinogradova, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1971) 892, (Chem. Abstr., 75 (1971) 49290g); *ibid.*, (1972) 1600, (Chem. Abstr., 77 (1972) 140255b).
- 2 A.N. Nesmeyanov, L.G. Makarova und V.N. Vinogradova, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1973) 2796, (Chem. Abstr., 80 (1974) 96133w); *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.*, (1973) 2731.
- 3 K.H. Pannell, J.B. Cassias, G.M. Crawford und A. Flores, *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 2671.
- 4 M. Herberhold, H. Kniesel, L. Haumaier, A. Gieren und C. Ruiz-Pérez, *Z. Naturforsch. B.* 41 (1986) 1431.
- 5 A.G. Osborne und R.H. Whiteley, *J. Organomet. Chem.*, 181 (1979) 425.
- 6 I.R. Butler, W.R. Cullen, F.W.B. Einstein und A.C. Willis, *Organometallics*, 4 (1985) 603.
- 7 S. Schreiber Crawford und H.D. Kaesz, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 3193.
- 8 F.L. Hedberg und H. Rosenberg, *Tetrahedron Lett.*, (1969) 4011.
- 9 Gmelin-Handbuch der Anorganischen Chemie, Ergänzungswerk zur 8. Auflage, Band 14, Fe, Eisenorganische Verbindungen. Teil A, Ferrocen: (a) Ferrocen A2, S. 11-23, Springer, Berlin, 1977. (b) Ferrocen A2, S. 140-172, Springer, Berlin, 1977. (c) Ferrocen A3, S. 108-111, Springer, Berlin, 1978. (d) Ferrocen A6, S. 95-99, Springer, Berlin, 1977.
- 10 Übersicht: C.M. Lukehart, *Adv. Organomet. Chem.*, 25 (1986) 45-71.
- 11 A. Gieren und T. Hübner, persönliche Mitteilung (1987).
- 12 L. Wolf und H. Hennig, *Z. Chem.*, 3 (1963) 469.
- 13 K. Schlögl und W. Widhalm, *Monatsh. Chem.*, 112 (1981) 91.
- 14 K. Noack, M. Ruch und F. Calderazzo, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 345; vgl. auch F. Calderazzo, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 305; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 16 (1977) 299.
- 15 B.L. Booth, M. Green, R.N. Haszeldine und N.P. Woffenden, *J. Chem. Soc. A.* (1969) 920.
- 16 H. Kniesel, Dissertation Univ. Bayreuth, in Vorbereitung.
- 17 D.W. Kuy und J.J. Alexander, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 1489.
- 18 Vgl. A.I. Titov, E.S. Lisitsyna und M.R. Shemtova, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 130 (1960) 341; *Proc. Acad. Sci. USSR, Chem. Sect.*, 130/135 (1960) 79, Zur Darstellung von $\text{FeCp}_2^+ \text{BF}_4^-$ siehe H. Schumann, *Chem. Ztg.*, 107 (1983) 65 und 108 (1984) 289.
- 19 A.N. Nesmeyanov, L.P. Yur'eva, R.B. Materikova und B.Ya. Getnarski, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1965) 731; *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.*, (1965) 711.
- 20 T. Bernstein und F.H. Herbst, *Acta Cryst. B*, 24 (1968) 1640.
- 21 F.A. Cotton und C.S. Kraihanzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 84 (1962) 4432; vgl. H.D. Kaesz, R. Bau, D. Hendrickson und J.M. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, 89 (1967) 2844.
- 22 D.W. Slocum und C.R. Ernst, *Adv. Organomet. Chem.*, 10 (1972) 79.
- 23 M. Herberhold, M. Ellinger und W. Kremnitz, *J. Organomet. Chem.*, 241 (1983) 227.
- 24 *Carbon-13 NMR Spectra, A Collection of Assigned, Coded and Indexed Spectra*, LeRoy F. Johnson und W.C. Jankowski, Editors: John Wiley and Sons, New York, London, Sydney, Toronto, 1972, Spectrum No. 478.
- 25 *Anmerkung bei der Korrektur (27.6.1987)*: Nach der Röntgenstrukturanalyse (A. Gieren und T. Hübner) enthält Komplex **15** Z-förmige I_3^{2-} Anionen und $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Fe}]^+$ Kationen.