

ZUR KENNNTNIS DER CYCLOPENTADIENYL-NITROSYL-CARBONYL- ISONITRIL-KOMPLEXE DER VI. UND DER CYCLOPENTADIENYL- DICARBONYL-ISONITRIL-KOMPLEXE DER VII. NEBENGRUPPE

HELMUT BEHRENS*, GÜNTER LANDGRAF, PETER MERBACH, MATTHIAS MOLL und
 KARL-HEINZ TRUMMER

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

(Eingegangen den 9. März 1983)

Summary

The nitrosylcarbonylisonitrile complexes $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{NO})(\text{CO})\text{CNR}$ (R = Me for Cr, Mo, W; R = Et, SiMe₃, GeMe₃, SnMe₃ for Mo) are formed by treatment of the nitrosylcarbonylcyanometalates Na[$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{NO})(\text{CO})\text{CN}$] with [R₃O]BF₄ (R = Me, Et), Me₃SiCl, Me₃GeCl or Me₃SnCl. The isoelectronic dicarbonylisonitrile compounds $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{CNR}$ (R = SiMe₃, GeMe₃, SnMe₃, PPh₂, AsMe₂) and $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_2\text{CNAsMe}_2$ are obtained by analogous reactions of Na[$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_2\text{CN}$] (M = Mn, Re) with Me₃ECl (E = Si, Ge, Sn), Ph₂PCl and Me₂AsBr.

With phosgene the anionic complexes Na[$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_2\text{CN}$] (M = Mn, Re) can be transformed into the new carbonyldiisocyanide-bridged dinuclear complexes $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_2\text{CN-C(O)-NC(OC)}_2\text{M-}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$. Finally, the reactions of $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{NO})(\text{CO})\text{CNMe}$ (M = Cr, Mo, W) with NOPF₆, leading to the cationic dinitrosylisonitrile complexes [$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{NO})_2\text{CNMe}$]⁺, are described.

Zusammenfassung

Bei den Umsetzungen der Nitrosyl-carbonyl-cyano-metallate Na[$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{-M}(\text{NO})(\text{CO})\text{CN}$] (M = Cr, Mo, W) mit [R₃O]BF₄ (R = Me, Et), Me₃SiCl, Me₃GeCl oder Me₃SnCl werden die Nitrosyl-carbonyl-isonitril-Komplexe $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{-M}(\text{NO})(\text{CO})\text{CNR}$ (R = Me für Cr, Mo, W; R = Et, SiMe₃, GeMe₃, SnMe₃ für Mo) gebildet. Die isoelektronischen Dicarbonyl-isonitril-Verbindungen $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{-Mn}(\text{CO})_2\text{CNR}$ (R = SiMe₃, GeMe₃, SnMe₃, PPh₂, AsMe₂) und $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{-Re}(\text{CO})_2\text{CNAsMe}_2$ erhält man in analoger Weise aus Na[$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_2\text{CN}$] (M = Mn, Re) und Me₃ECl (E = Si, Ge, Sn), Ph₂PCl und Me₂AsBr. Mit Phosgen reagieren die Anionkomplexe Na[$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_2\text{CN}$] (M = Mn, Re) zu den neuen Carbonyl-diisocyanid-verbrückten Zweikernkomplexen $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_2\text{-CN-C(O)-NC(OC)}_2\text{M-}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$. Schliesslich werden die Umsetzungen von $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{NO})(\text{CO})\text{CNMe}$ (M = Cr, Mo, W) mit NOPF₆ beschrieben, die zu den kationischen Dinitrosylisonitril-Komplexen [$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{NO})_2\text{CNMe}$]⁺ führen.

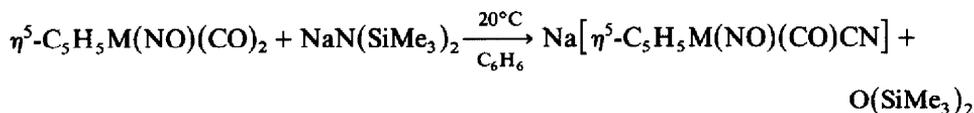
$C_5H_5M(NO)(CO)CNMe$ ($M = Cr, Mo, W$) mit $NOPF_6$, die zu den kationischen Isonitril-dinitrosyl-Komplexen $[\eta^5-C_5H_5M(NO)_2CNMe]^+$ führen, beschrieben.

Einleitung

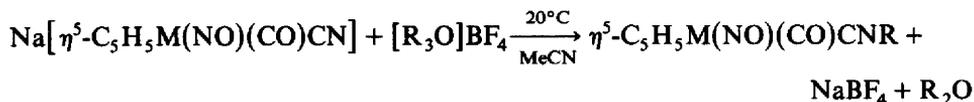
Komplexe der Zusammensetzung $\eta^5-C_5H_5M(NO)(CO)L$ ($M = Cr, Mo, W$; $L =$ Olefine, Acetonitril, N- und P-Liganden) sind seit langem bekannt und lassen sich leicht durch thermische oder photochemische Umsetzungen von $\eta^5-C_5H_5M(NO)(CO)_2$ mit den genannten Liganden darstellen [1–4]. Entsprechende Derivate mit koordinierten Isonitrilen sind dagegen in der Literatur noch nicht beschrieben. Da es auch für die isoelektronischen Mangan- bzw. Rhenium-Komplexe $\eta^5-C_5H_5M(CO)_2CNR$ ($M = Mn, Re$) bisher nur wenige Beispiele [5–7] gibt, erschien es sinnvoll, zwecks Erweiterung dieser Verbindungsklasse nach neuen präparativen Wegen zu suchen. Während wir in anderem Zusammenhang schon früher über Cyclopentadienyl-nitrosyl-carbonyl-isonitril-metall Kationen der VII. Nebengruppe berichtet haben [8], beschäftigt sich diese Arbeit auch mit den isoelektronischen Dinitrosyl-isonitril-Derivaten der VI. Nebengruppe $[\eta^5-C_5H_5M(NO)_2CNMe]^+$ ($M = Cr, Mo, W$).

Darstellung und Eigenschaften von $\eta^5-C_5H_5M(NO)(CO)CNR$ ($R = Me$, für Cr, Mo, W ; $R = Et, SiMe_3, GeMe_3, SnMe_3$ für Mo), $\eta^5-C_5H_5Mn(CO)_2CNR$ ($R = SiMe_3, GeMe_3, SnMe_3, PPh_2, AsMe_2$), $\eta^5-C_5H_5Re(CO)_2CNA_sMe_2$ und $[\eta^5-C_5H_5M(CO)_2CN]_2CO$ ($M = Mn, Re$)

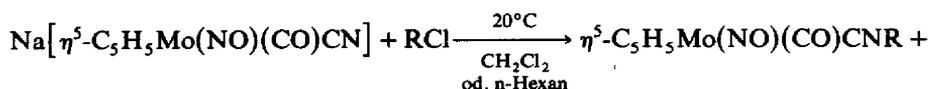
Bereits 1969 konnte Brunner [9] durch Umsetzung von $\eta^5-C_5H_5M(NO)(CO)_2$ ($M = Cr, Mo, W$) mit $NaN(SiMe_3)_2$ die Nitrosyl-carbonyl-cyano-metallate $Na[\eta^5-C_5H_5M(NO)(CO)CN]$ darstellen:



Diese Anionkomplexe haben wir nun mit $[R_3O]BF_4$ ($R = Me, Et$) alkyliert bzw. mit Me_3ECl ($E = Si, Ge, Sn$) silyliert, gemyliert und stannyliert,



($M = Mo$: $R = Me, Et$; $M = Cr, W$: $R = Me$)

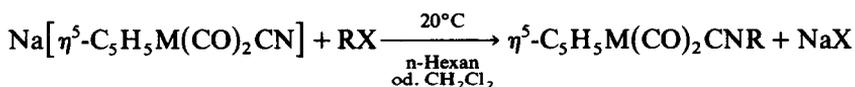


($R = SiMe_3, GeMe_3, SnMe_3$)

wobei in guten Ausbeuten die entsprechenden Isonitrilderivate gebildet werden.

Nach dem Umkristallisieren aus einem CH_2Cl_2 /*n*-Hexan-Gemisch fallen die Verbindungen als analysenreine, orangefarbene bis tiefrote Nadeln an, die in gesättigten Kohlenwasserstoffen nur mässig, in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln dagegen sehr gut löslich sind. Während sich die Alkylderivate als sehr beständig erweisen, können die silylierten, germylierten und stannylierten Komplexe nur kurze Zeit bei -25°C aufbewahrt werden. $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{NO})(\text{CO})\text{CNSiMe}_3$ zersetzt sich am Licht bereits innerhalb weniger Minuten.

Auch die Umsetzungen der Cyanocarbonylmetallate der VII. Nebengruppe $\text{Na}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_2\text{CN}]$ ($\text{M} = \text{Mn, Re}$) [10], die man am einfachsten durch Reaktion von $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3$ mit $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ erhält [11], führen mit Me_3SiCl , Me_3GeCl , Me_3SnCl , Ph_2PCl und Me_2AsBr gemäss,

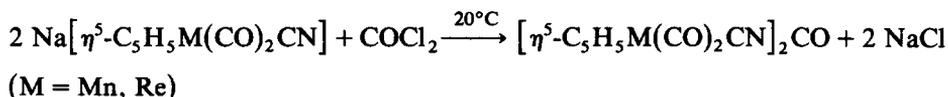


($\text{R} = \text{SiMe}_3, \text{GeMe}_3, \text{SnMe}_3, \text{PPh}_2, \text{AsMe}_2$ für $\text{M} = \text{Mn}$; $\text{R} = \text{AsMe}_2$ für $\text{M} = \text{Re}$)

in guten Ausbeuten zu den Isonitrilderivaten $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{CNR}$ und $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_2\text{CNAsMe}_2$. Die Komplexe erhält man nach dem Abziehen des Lösungsmittels als analysenreine, gelbe Festsubstanzen. Im Falle des bereits von Höfler et al. [7] beschriebenen $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{CNPPH}_2$ konnten wir bei Raumtemperatur keine Kristalle, sondern nur ein orangefarbenes Öl erhalten, dessen IR-Daten sich jedoch von den publizierten stark unterscheiden. Sämtliche Verbindungen sind in unpolaren organischen Solvenzien gut löslich und lange Zeit unzersetzt beständig.

$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{CNPPH}_2$ und $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_2\text{CNAsMe}_2$ ($\text{M} = \text{Mn, Re}$) sind deshalb von Interesse, weil bis jetzt nur zwei Komplexe mit dem Isonitril CNPPH_2 beschrieben sind [7,12], während im Falle des CNAsMe_2 weder das freie Isonitril, noch ein entsprechender Metallkomplex bekannt ist.

Die Cyanocarbonylmetallate $\text{Na}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_2\text{CN}]$ ($\text{M} = \text{Mn, Re}$) erweisen sich jedoch nicht nur gegenüber den genannten Monohalogenverbindungen als sehr reaktionsfähig, sondern auch gegenüber der Dihalogenverbindung COCl_2 . So bilden sich beim Einleiten von Phosgen in eine Suspension von $\text{Na}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_2\text{CN}]$ ($\text{M} = \text{Mn, Re}$) in *n*-Hexan/ CH_2Cl_2 innerhalb weniger Stunden die zweikernigen Komplexe $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{CN}]_2\text{CO}$ und $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_2\text{CN}]_2\text{CO}$, in denen das im freien Zustand nicht existente Carbonyldiisocyanid als Brücke zwischen zwei $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_2$ -Resten fungiert:

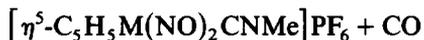


Die orangebraune Mangan- und die gelbe Rhenium-Verbindung sind in polaren und den meisten unpolaren Solvenzien, mit Ausnahme von Hexan u.ä., gut löslich. Im festen Zustand sind sie unzersetzt haltbar.

Darstellung und Eigenschaften von $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{NO})_2\text{CNMe}]^+$ ($\text{M} = \text{Cr, Mo, W}$)

Isonitrilsubstituierte Verbindungen des Typs $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{NO})_2\text{CNMe}]\text{PF}_6$ ($\text{M} = \text{Cr, Mo, W}$) sind bis heute nicht bekannt. Sie können jedoch leicht erhalten werden,

wenn man die gerade beschriebenen Methylisonitril-Komplexe $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{NO})(\text{CO})\text{CNMe}$ mit NOPF_6 bei -20°C umsetzt:



(M = Cr, Mo, W)

Die Verbindungen, die aus der Reaktionslösung zunächst als grüne, feinkristalline Niederschläge ausfallen, werden nach dem Umkristallisieren aus MeCN/Ether-Gemischen analysenrein in Form kleiner, grüner Kristallnadeln erhalten. Sie erweisen sich als luftstabil und sind in polaren Solvenzien, wie Aceton, MeCN und THF gut, in CH_2Cl_2 und CHCl_3 hingegen nur mässig löslich. Eine entsprechende Darstellung der Kationkomplexe $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{NO})_2\text{CNR}]\text{PF}_6$ (R = SiMe_3 , GeMe_3 , SnMe_3) gelingt dagegen nicht.

Auch im Falle der Dicarboxyl-Komplexe des Mangans $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{CNR}$ mit den Isonitrilliganden CNSiMe_3 , CNGeMe_3 , CNSnMe_3 , CNPh_2 und CNAsMe_2 konnten mit NOPF_6 in verschiedenen Lösungsmitteln nicht die erwarteten kationischen Nitrosylkomplexe $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})\text{CNR}]^+$ isoliert werden, vielmehr entstehen hierbei stets nur uneinheitliche Zersetzungsprodukte. Über die Umsetzungen von $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{CNR}$ (R = Me, Et) mit NOPF_6 haben wir schon früher in anderem Zusammenhang berichtet [8].

Diskussion der IR-, Massen- und NMR-Spektren von $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{NO})(\text{CO})\text{CNR}$ (R = Me für Cr, Mo, W; R = Et, SiMe_3 , GeMe_3 , SnMe_3 für Mo), $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{CNR}$ (R = SiMe_3 , GeMe_3 , SnMe_3 , PPh_2 , AsMe_2), $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_2\text{CNAsMe}_2$ und $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_2\text{CN}]_2\text{CO}$ (M = Mn, Re)

IR-Spektren

Die kurzwelligen IR-Spektren der Nitrosyl-carboxyl-isonitril-Komplexe der VI. Nebengruppe $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{NO})(\text{CO})\text{CNR}$ (R = Me für Cr, Mo, W; R = Et, SiMe_3 , GeMe_3 , SnMe_3 für Mo) charakterisieren die Komplexe eindeutig als Verbindungen mit je einer NO-, CO- und Isonitrilgruppe, da jeweils nur eine $\nu(\text{NO})$ -, $\nu(\text{CO})$ - und $\nu(\text{CN})$ -Valenzschwingung zu beobachten ist (Tab. 1).

Komplexe mit vier verschiedenen Liganden ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$, NO, CO, CNR) in pseudo-tetraedrischer Ligandenanordnung um das Zentralatom besitzen bekanntlich ein Asymmetriezentrum und sind daher optisch aktiv. Allerdings können mit der beschriebenen Darstellungsmethode zwangsweise nur Racemate erhalten werden. Die Variation der Isonitrile in den Molybdänkomplexen zeigt in den Alkylisonitril-Verbindungen eine deutliche kurzwellige Frequenzverschiebung der $\nu(\text{CN})$ -Valenzschwingungen gegenüber denjenigen in den Silyl-, Germyl- und Stannyl-isonitril-Derivaten und eine nahezu konstante Bandenlage der $\nu(\text{CO})$ - und $\nu(\text{NO})$ -Absorptionen. Dies steht in guter Übereinstimmung mit entsprechenden Untersuchungen an den Komplexen $\text{Mn}_2(\text{CO})_9\text{CNR}$ (R = Et, SiMe_3 , GeMe_3 , SnMe_3) [12] und $\text{olenFe}(\text{CO})_2\text{CNR}$ (R = Me, SiMe_3 , GeMe_3 , SnMe_3) [13]. Für diese sprunghafte Verschiebung der $\nu(\text{CN})$ -Frequenzen kann bisher keine ausreichende Begründung gegeben werden. Sie könnte aber damit erklärt werden, dass bei den Alkylisonitril-Komplexen der N-C-Bindungsabstand (140 pm) kürzer ist als die

TABELLE 1

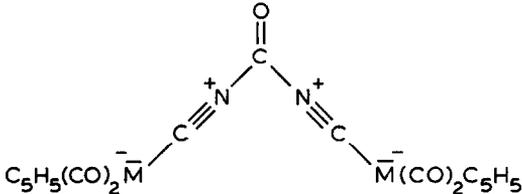
CHARAKTERISTISCHE IR-ABSORPTIONEN VON CpM(NO)(CO)CNR (R = Me für Cr, Mo, W; R = Et, SiMe₃, GeMe₃ für Mo), CpMn(CO)₂CNR (R = SiMe₃, GeMe₃, SnMe₃, PPh₂, AsMe₂), CpRe(CO)₂CNAsMe₂, [CpM(CO)₂CN]₂CO (M = Mn, Re) UND [CpM(NO)₂CNMe]⁺ (M = Cr, Mo, W) IN CM⁻¹

Verbindung (Cp = η^5 -C ₅ H ₅)	Festkörper/KBr			CH ₂ Cl ₂ -Lösung		
	ν (CN)	ν (CO)	ν (NO)	ν (CN)	ν (CO)	ν (NO)
CpCr(NO)(CO)CNMe	2128m	1895st	1605st	2140m	1920st	1638st
CpMo(NO)(CO)CNMe	2148m	1889st	1600st	2155m	1923st	1613st
CpW(NO)(CO)CNMe	2120m	1863st	1575st	2135m	1902st	1594st
CpMo(NO)(CO)CNEt	2140m	1900st	1606st	2140m	1922st	1613st
CpMo(NO)(CO)CNSiMe ₃	2040m	1890st	1610st	2050m	1920st	1617st
CpMo(NO)(CO)CNGeMe ₃	2070m	1890st	1610st	2067m	1915st	1612st
CpMo(NO)(CO)CNSnMe ₃	2064m	1897st	1613st	2060m	1912st	1608st
CpMn(CO) ₂ CNSiMe ₃	2060sst	1912sst	1873sst	2042sst	1936sst	1894sst
CpMn(CO) ₂ CNGeMe ₃	2063sst	1923sst	1875sst	2049sst	1936sst	1885sst
CpMn(CO) ₂ CNSnMe ₃				2037sst	1924sst	1873sst
CpMn(CO) ₂ CNPh ₂				2020st	1922sst	1904sst
CpMn(CO) ₂ CNAsMe ₂				2022st	1925sst	1887sst
CpRe(CO) ₂ CNAsMe ₂	2048st	1895sst	1856sst	2022st	1916sst	1878sst
[CpMn(CO) ₂ CN] ₂ CO	2018st	1935sst	1830sst	2022st	1916sst	1770sst
		ν (> C=O)	1665st	2017st	1939sst	1687st
		1920sst	1812sst		ν (> C=O)	1740st
		ν (> C=O)	1666st	2018st	1932sst	1681st
[CpRe(CO) ₂ CN] ₂ CO	2015st	1920sst	1750st		ν (> C=O)	1755st
		1840st	1720st	2260m		1848st
[CpCr(NO) ₂ CNMe]PF ₆	2252m	1800st	1682st	2250m		1800st
[CpMo(NO) ₂ CNMe]PF ₆	2250m	1765st		2248m		1775st
[CpW(NO) ₂ CNMe]PF ₆	2260m					1700st

N–Si- (187 pm), N–Ge- (192 pm) bzw. N–Sn-Abstände (210 pm) [14] bei den entsprechenden Silyl-, Germyl- und Stannyl-Derivaten.

Die IR-Spektren der Dicarboxyl-isonitril-Komplexe des Mangans $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{CNR}$ (R = SiMe₃, GeMe₃, SnMe₃, PPh₂, AsMe₂) und $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_2\text{CNAsMe}_2$ zeigen im Bereich von 2200–1800 cm⁻¹ in Lösung, wie erwartet, drei intensive Banden, deren Zuordnung aus Tab. 1 ersichtlich ist.

In den kurzwelligen IR-Spektren der zweikernigen Komplexe der VII. Nebengruppe [$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_2\text{CN}]_2\text{CO}$ (M = Mn, Re) treten sowohl im Festzustand als auch in Lösung (CH₂Cl₂) vier Banden auf (Tab. 1), wie man sie zunächst für carbonylisocyanidverbrückte Komplexe erwartet:



Im Vergleich zu anderen $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{L}$ -Komplexen ist die Bande bei 1830 bzw. 1812 cm⁻¹ für eine $\nu(\text{CO})$ -Absorption im Festkörperspektrum sehr langwellig in einen Bereich verschoben, der für Komplexe mit starken Elektronendonatoren L (z.B. NH₃, Amine) typisch ist; sie lässt sich aber trotzdem noch der A''-Schwingung der beiden endständigen CO-Liganden zuordnen.

Dagegen tritt in Lösung für diese Absorption eine langwellige Verschiebung um 60 bzw. 72 cm⁻¹ ein, also in einen Bereich, der üblicherweise bereits für Brücken-CO-Gruppen charakteristisch ist.

Um zu beweisen, dass es sich trotzdem um die A''-Schwingung der beiden endständigen CO-Gruppen handelt, wurde die CH₂Cl₂-Lösung von [$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{CN}]_2\text{CO}$ mit einem Überschuss von AlCl₃ versetzt. Das IR-Spektrum der erhaltenen tiefroten Lösung zeigt nun für die $\nu(\text{CN})$ - und $\nu(\text{CO})$ -Banden eine kurzwellige Verschiebung ($\nu(\text{CN})$; 2036st; $\nu(\text{CO})$ 1981sst, 1891st), während die $\nu(\text{C}=\text{O})$ der Ketogruppe (1650st) langwellig verschoben wird. Dies steht im Einklang mit ähnlichen Untersuchungen an Metallcarbonylkomplexen, die in Lösung bei Zusatz von Lewissäuren wie AlCl₃, BX₃ etc. erhebliche Verschiebungen ihrer $\nu(\text{CO})$ -Banden zeigen [15,16]. Dabei beobachtet man für endständige CO-Gruppen von Metallcarbonylkomplexen je nach Anlagerung der Lewissäure am Metall oder am Sauerstoff der CO-Liganden eine kurzwellige oder langwellige Verschiebung. Für CO-Gruppen in Brückenstellung findet man dagegen stets eine langwellige Verschiebung der $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Bande.

Die Dinitrosyl-isonitril-Kationkomplexe der VI. Nebengruppe [$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{-M}(\text{NO})_2\text{CNMe}]^+\text{PF}_6^-$ (M = Cr, Mo, W) zeigen im kurzwelligen IR-Bereich sowohl in Lösung als auch im Festzustand (KBr-Pressling) jeweils drei charakteristische Absorptionen (Tab. 1). Darüberhinaus werden die drei Verbindungen durch eine intensitätsstarke Bande bei ca. 825 cm⁻¹ (F_{1u}) eindeutig als PF₆⁻-Salze ausgewiesen.

Die extrem kurzwellige Lage der $\nu(\text{CN})$ -Banden zeigt den kationischen Charakter dieser Komplexe und das Vorliegen einer M–CN-Bindung.

Massenspektren

Die Nitrosyl-carbonyl-isonitril-Komplexe der VI. Nebengruppe $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{-}$

M(NO)(CO)CNR (R = Me, für Cr, Mo, W; R = Et, SiMe₃, GeMe₃, SnMe₃ für Mo) lassen sich massenspektroskopisch an Hand ihres jeweiligen Moleküliions und im Falle der Molybdänderivate durch charakteristische Isotopenmuster einwandfrei identifizieren. Entsprechend ihrer einfachen Zusammensetzung fragmentieren die Verbindungen unter sukzessiver Eliminierung von CO und NO zu C₅H₅-M(NO)CNR⁺ und C₅H₅MCNR⁺. Die anschließende Abspaltung von CNR führt zum Fragmention C₅H₅M⁺, das in allen Fällen mit der grössten Intensität registriert wird. Daneben beobachtet man bei den Komplexen η⁵-C₅H₅Mo(NO)(CO)CNR (R = SiMe₃, GeMe₃, SnMe₃) zusätzliche Methylabspaltungen aus den noch komplexgebundenen Isonitrilliganden.

Abgesehen von ligandenspezifischen Abbauprozessen ist das Fragmentierungsverhalten der Dicarboxyl-isonitril-Komplexe des Mangans η⁵-C₅H₅Mn(CO)₂CNR (R = SiMe₃, GeMe₃, SnMe₃, PPh₂, AsMe₂) dadurch gekennzeichnet, dass die beiden CO-Moleküle gemeinsam aus dem jeweiligen Moleküliion abgespalten werden und diesem Primärschritt die Eliminierung der Isonitrilliganden zum sehr intensiven C₅H₅Mn⁺ folgt:

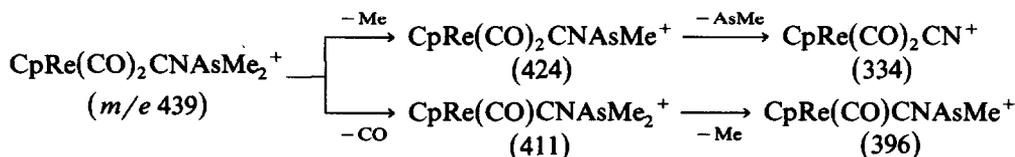


Die einzelnen Fragmentierungen sind hierbei teilweise von metastabilen Übergängen begleitet.

Erfahrungsgemäss setzt die Fragmentierung des komplexgebundenen Isonitrilliganden bevorzugt an CO-freien Ionen ein, was durch die Bruchstücke C₅H₅MnCN₂SiMe_x⁺ (x = 2, 1, 0), C₅H₅MnCN₂GeMe_x⁺ (x = 2, 1) und C₅H₅MnCN₂AsMe_x⁺ (x = 1, 0) zum Ausdruck kommt. Durch gleichzeitige C₅H₅-Eliminierung können zusätzlich die Fragmente MnCN₂SiMe_x⁺ (x = 3, 1, 0), MnCN₂GeMe_x⁺ (x = 3-0) und MnCN₂AsMe_x⁺ (x = 2, 1) beobachtet werden.

Das Massenspektrum von C₅H₅Mn(CO)₂CNPPh₂ ist vor allem durch Abbauprozesse am freien PPh₂ geprägt, wobei insbesondere die nach Spaltung der CN-P-Bindung gebildeten Ionen PPh₂⁺, PC₁₂H₈⁺, PPh⁺ und PC₆H₄⁺ mit hoher Intensität auftreten [7].

Das charakteristische Fragmentierungsverhalten des Rhenium-Komplexes C₅H₅Re(CO)₂CNAsMe₂ wird durch die bekanntermassen erhöhte Stabilität der Rhenium-Kohlenstoff-Bindung bestimmt [17]. Nicht nur die herausragende Intensität des Moleküliions (Basissignal), sondern auch die gemäss,



(Cp = C₅H₅)

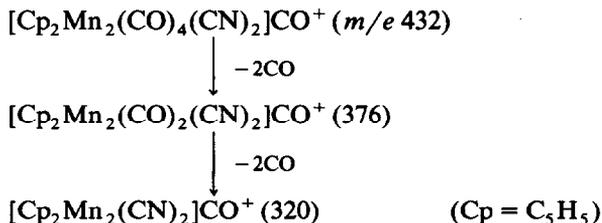
entstehenden CO-haltigen Fragmente weisen auf die Stabilität der Re-CO-Bindung hin. Entsprechende Ionen können in der analogen Mangan-Verbindung nicht registriert werden. Auch der Carbonyl-diisocyanid-verbrückte Mangan-Komplex [η⁵-C₅H₅Mn(CO)₂CN]₂CO kann durch das Auftreten des Moleküliions massenspektroskopisch eindeutig identifiziert werden. Obwohl die Fragment-Ionen, die durch Abbauprozesse unter Erhalt der Mn-CN-CO-NC-Mn-Bindung entstehen, in-

TABELLE 2

¹H-NMR-SPEKTREN VON CpM(NO)(CO)CNR (R = Me für Cr, Mo, W; R = Et, SiMe₃, GeMe₃, SnMe₃ für Mo), CpMn(CO)₂CNR (R = SiMe₃, GeMe₃, SnMe₃, PPh₂, AsMe₂), CpRe(CO)₂CNAsMe₂, [CpM(CO)₂CN]₂CO (M = Mn, Re) UND [CpM(NO)₂CNMe]⁺ (M = Cr, Mo, W) UND ¹³C-NMR SPEKTREN VON CpMn(CO)₂CNR UND [CpMn(CO)₂CN]₂CO; Chemische Verschiebungen in ppm rel. TMS, J(CH) in Hz

Verbindung (Cp = η ⁵ -C ₅ H ₅)	¹ H-NMR (CDCl ₃)		¹³ C-NMR					Solvenz
	C ₅ H ₅	Me/Et/Ph	CO	CN	C ₅ H ₅	Me/Ph		
CpCr(NO)(CO)CnMc	4.81 s	3.31 s						
CpMo(NO)(CO)CnMe	5.37 s	3.47 s						
CpW(NO)(CO)CnMe	5.42 s	3.58 s						
CpMo(NO)(CO)CnEt	5.37 s	3.70 q, 1.25 t						
CpMo(NO)(CO)CnSiMe ₃	5.36 s	0.19 s						
CpMo(NO)(CO)CnGeMe ₃	5.30 s	0.44 s						
CpMo(NO)(CO)CnSnMe ₃	5.43 s	0.24 s						
CpMn(CO) ₂ CnSiMe ₃	4.50 s	0.10 s	229.1	208.6	82.6(176)	0.6(120)		CD ₂ Cl ₂
CpMn(CO) ₂ CnGeMe ₃	4.61 s	0.58 s	230.7	203.5	81.9	1.4		C ₆ D ₆
CpMn(CO) ₂ CnSnMe ₃	4.39 s	0.35 s	230.3	204.1	82.4	1.7		Toluol-d ₈
CpMn(CO) ₂ CnPh ₂	4.62 s	7.60 s	227.4	212.4	83.0(178)	137.6/130.3(161)		CD ₂ Cl ₂
CpMn(CO) ₂ CnAsMe ₂	4.66 s	1.54 s	230.4	208.0	82.5(179)	17.7(140)		Toluol-d ₆
CpRe(CO) ₂ CnAsMe ₂	5.36 s	1.50 s						
[CpMn(CO) ₂ CN] ₂ CO	4.91		227.7 (1C)/226.0 (2C)	129.2	85.5(181)			THF-d ₈
[CpRe(CO) ₂ CN] ₂ CO	5.66							
[CpCr(NO) ₂ CNMe]PF ₆	6.35 s	3.60 s						
[CpMo(NO) ₂ CNMe]PF ₆	6.70 s	4.00 s						
[CpW(NO) ₂ CNMe]PF ₆	6.91 s	4.12 s						

tensitätsmässig in den Hintergrund treten, kommt ihnen zur Charakterisierung des Komplexes entscheidende Bedeutung zu. So wird das verbrückte Fragment $[\text{C}_5\text{H}_5\text{MnCN}-\text{CO}-\text{NCMnC}_5\text{H}_5]^+$ durch zweimalige, simultane Eliminierung von 2 CO-Liganden gebildet, womit bestätigt wird, dass in dem untersuchten Komplex zwei $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{CN}$ -Einheiten über eine Carbonylgruppe verbrückt sind:



Ausgehend vom Molekülion wird ein alternativer Abbauprozess beobachtet, wobei $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{CN}$ eliminiert und $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{CN}-\text{CO}^+$ (m/e 230) als äusserst intensives Ion registriert wird. Letzteres geht in der Folge durch sukzessiven CO-Verlust in das Fragment $\text{C}_5\text{H}_5\text{MnCN}^+$ über. Erwähnt sei noch, dass die analoge Rhenium-Verbindung $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_2\text{CN}]_2\text{CO}$ im Massenspektrometer nicht unzersetzt verdampft werden kann, so dass als massenhöchstes Fragment $\text{C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_2\text{CN}^+$ registriert wird, das durch sukzessive CO- und CN-Abspaltung zu $\text{C}_5\text{H}_5\text{Re}^+$ weiter abgebaut wird.

NMR-Spektren

Die Komplexe $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{NO})(\text{CO})\text{CNR}$ ($\text{R} = \text{Me}$ für Cr, Mo, W; $\text{R} = \text{Et}$, SiMe_3 , GeMe_3 , SnMe_3 für Mo), $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_2\text{CNR}$ ($\text{R} = \text{SiMe}_3$, GeMe_3 , SnMe_3 , PPh_2 , AsMe_2 für Mn; $\text{R} = \text{AsMe}_2$ für Re) und $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{NO})_2\text{CNMe}]\text{PF}_6$ ($\text{M} = \text{Cr}$, Mo, W) weisen in ihren $^1\text{H-NMR}$ -Spektren mit Ausnahme der Et-Verbindung jeweils zwei Singulets auf (Tab. 2).

Eine Kopplung des ^{31}P -Kerns mit den C_5H_5 -oder C_6H_5 -Protonen ist nicht zu beobachten. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{CN}]_2\text{CO}$ und $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_2\text{CN}]_2\text{CO}$ weisen nur jeweils ein scharfes Signal für die Protonen der C_5H_5 -Liganden auf.

Sämtliche ^{13}C -Spektren der neuen Dicarbonyl-Isonitril-Komplexe des Mangans $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{CNR}$ zeigen für die Kohlenstoffatome der CO- bzw. CN-Gruppe jeweils ein breites Signal. Dabei treten die CO-Resonanzsignale stets bei tieferem Feld auf als die des CN-Restes. Weiterhin beobachtet man die ^{13}C -Signale der übrigen Gruppen C_5H_5 , CH_3 und C_6H_5 , deren chemische Verschiebung und teilweise auch deren $J(\text{CH})$ -Kopplungskonstanten in Tab. 2 wiedergegeben sind. Im Falle der Carbonylisocyanid-verbrückten Verbindung $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{CN}]_2\text{CO}$ überrascht, ähnlich wie in den IR-Spektren die langwellig verschobene A'' -Schwingung, die Lage des ^{13}CN -Signals bei extrem hohem Feld. Die chemische Verschiebung von 129.2 ppm spricht eigentlich für eine nitrilartige Anordnung. Vermutlich nimmt durch die beiden gekreuzt konjugierten π -Systeme im $(\text{CN})_2\text{CO}$ -Liganden die Elektronendichte an den Isocyanid-Kohlenstoffatomen erheblich zu, so dass eine Hochfeldverschiebung resultiert. Dies würde auch die erhöhte Entschirmung des Carbonyl-Kohlenstoffatoms im $(\text{CN})_2\text{CO}$ -Gerüst erklären, dessen Resonanzsignal bei 227.7 ppm auftritt. Verglichen mit Aceton bzw. Butanon bedeutet dies eine Tieffeldverschiebung um ca. 20–30 ppm.

Experimenteller Teil

Sämtliche Umsetzungen werden unter Ausschluss von Feuchtigkeit und Luftsauerstoff in N₂-Atmosphäre durchgeführt. Alle Lösungsmittel müssen absolutiert und N₂-gesättigt sein.

Die Darstellung der Ausgangsverbindungen erfolgt nach den in der Literatur beschriebenen Methoden: Na[η^5 -C₅H₅M(NO)(CO)CN](M = Cr, Mo, W) [9] und Na[η^5 -C₅H₅M(CO)₂CN] (M = Mn, Re) [10,11].

η^5 -C₅H₅M(NO)(CO)CNR (R = Me für M = Cr, Mo, W; R = Et für Mo) und η^5 -C₅H₅Mo(NO)(CO)CNR (R = SiMe₃, GeMe₃, SiMe₃)

Zur Darstellung der Alkylisonitril-Komplexe η^5 -C₅H₅M(NO)(CO)CNR werden die betreffenden Nitrosyl-carbonyl-cyano-metallate Na[η^5 -C₅H₅M(NO)(CO)CN] in MeCN gelöst und mit [R₃O]BF₄ (R = Me, Et) versetzt. Nach kurzem Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert, der Rückstand in

TABELLE 3

VERSUCHSBEDINGUNGEN UND AUSBEUTEN FÜR DIE DARSTELLUNG VON η^5 -C₅H₅M(NO)(CO)CNR (M = Cr, Mo, W) UND η^5 -C₅H₅M(CO)₂CNR (M = Mn, Re)

Darstellung von (Cp = η^5 -C ₅ H ₅)	Einwaagen (mg/mmol)	Solvenz (ml)	Reak- tions- dauer (h)	Aus- beute (%)
CpCr(NO)(CO)CNMe	Na[CpCr(NO)(CO)CN] (750/3.35)	[Me ₃ O]BF ₄ (488/3.30)	MeCN (30)	0.5 82
CpMo(NO)(CO)CNMe	Na[CpMo(NO)(CO)CN] (690/2.57)	[Me ₃ O]BF ₄ (370/2.50)	MeCN (30)	0.5 85
CpW(NO)(CO)CNMe	Na[CpW(NO)(CO)CN] (725/2.04)	[Me ₃ O]BF ₄ (293/1.98)	MeCN (30)	0.5 79
CpMo(NO)(CO)CNEt	Na[CpMo(NO)(CO)CN] (550/2.05)	[Et ₃ O]BF ₄ (380/2.00)	MeCN (25)	0.5 80
CpMo(NO)(CO)CNSiMe ₃	Na[CpMo(NO)(CO)CN] (793/2.96)	Me ₃ SiCl (440/4.05)	n-Hexan (100)	12 65
CpMo(NO)(CO)CNGeMe ₃	Na[CpMo(NO)(CO)CN] (705/2.63)	Me ₃ GeCl (395/2.58)	n-Hexan (120)	12 76
CpMo(NO)(CO)CNSnMe ₃	Na[CpMo(NO)(CO)CN] (785/2.93)	Me ₃ SnCl (378/1.90)	CH ₂ Cl ₂ (35)	12 39
CpMn(CO) ₂ CNSiMe ₃	Na[CpMn(CO) ₂ CN] (450/2.0)	Me ₃ SiCl (325/3.0)	n-Hexan (120)	12 74
CpMn(CO) ₂ CNGeMe ₃	Na[CpMn(CO) ₂ CN] (450/2.0)	Me ₃ GeCl (289/1.9)	n-Hexan (120)	12 65
CpMn(CO) ₂ CNSnMe ₃	Na[CpMn(CO) ₂ CN] (675/3.0)	Me ₃ SnCl (100/0.5)	CH ₂ Cl ₂ (120)	12 33
CpMn(CO) ₂ CNPh ₂	Na[CpMn(CO) ₂ CN] (450/2.0)	Ph ₂ PCl (220/1.0)	n-Hexan (120)	12 80
CpMn(CO) ₂ CNAsMe ₂	Na[CpMn(CO) ₂ CN] (450/2.0)	Me ₂ AsBr (227/1.5)	n-Hexan (120)	2 76
CpRe(CO) ₂ CNAsMe ₂	Na[CpRe(CO) ₂ CN] (356/1.0)	Me ₂ AsBr (148/0.8)	n-Hexan (120)	2 73

C_6H_6 aufgenommen und filtriert. Die Verbindungen fallen nach dem Abziehen des C_6H_6 und Trocknen im Hochvakuum feinpulvrig und meist analysenrein an. Bei Bedarf kann aus n-Hexan, dem geringe Mengen CH_2Cl_2 zugesetzt sind, bei $-50^\circ C$ umkristallisiert werden.

Zur Darstellung der Komplexe $\eta^5-C_5H_5Mo(NO)(CO)CNR$ ($R = SiMe_3, GeMe_3, SnMe_3$) versetzt man die Suspensionen von $Na[\eta^5-C_5H_5Mo(NO)(CO)CN]$ in n-Hexan bzw. CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur unter Rühren bei Lichtausschluss mit Me_3SiCl, Me_3GeCl bzw. Me_3SnCl . Anschliessend wird vom entstandenen $NaCl$ und nicht umgesetzten $Na[\eta^5-C_5H_5Mo(NO)(CO)CN]$ abfiltriert und das Solvens im Vakuum abgezogen. Die roten Rückstände werden aus n-Hexan/ CH_2Cl_2 umkristallisiert.

Versuchsbedingungen, Ausbeuten, Analysen und Eigenschaften sind in Tab. 3 und 4 zusammengefasst.

TABELLE 4

ANALYSENERGEBNISSE, FARBEN UND SCHMELZPUNKTE VON $CpM(NO)(CO)CNR$ ($M = Cr, Mo, W$) UND $CpM(CO)_2CNR$ ($M = Mn, Re$)

Verbindung ($Cp = \eta^5-C_5H_5$)	Analysen: gef. (ber.) (%)					Farbe	Schmelzp. ($^\circ C$)
	C	H	N	M ^a	E ^b		
$CpCr(NO)(CO)CNMe$	44.30 (44.45)	4.03 (3.73)	12.80 (12.96)	24.50 (24.05)	–	dunkel- rot	98
$CpMo(NO)(CO)CNMe$	37.03 (36.94)	3.20 (3.10)	10.80 (10.77)	36.58 (36.89)	–	rot- orange	110
$CpW(NO)(CO)CNMe$	28.07 (27.61)	2.26 (2.32)	7.75 (8.05)	52.45 (52.83)	–	hell- rot	133
$CpMo(NO)(CO)CNEt$	39.85 (39.43)	3.71 (3.68)	10.13 (10.22)	35.42 (35.00)	–	rot- orange	71
$CpMo(NO)(CO)CNSiMe_3$	37.70 (37.74)	4.30 (4.43)	9.15 (8.80)	30.40 (30.15)	9.30 (8.82)	orange	51 (Zers.)
$CpMo(NO)(CO)CNGeMe_3$	33.13 (33.11)	3.90 (3.89)	7.73 (7.72)	26.10 (26.45)	20.40 (20.01)	dunkel- rot	105 (Zers.)
$CpMo(NO)(CO)CNSnMe_3$	29.36 (29.38)	3.54 (3.45)	6.67 (6.85)	23.28 (23.46)	29.45 (29.03)	dunkel- rot	98 (Zers.)
$CpMn(CO)_2CNSiMe_3$	47.56 (47.99)	4.85 (5.13)	4.74 (5.09)	19.63 (19.96)	10.50 (10.20)	gelb	70–72
$CpMn(CO)_2CNGeMe_3$	41.32 (41.32)	4.49 (4.41)	4.30 (4.38)	17.05 (17.18)	22.51 (22.70)	gelb	85–87
$CpMn(CO)_2CNSnMe_3$	35.31 (36.11)	4.11 (3.86)	3.55 (3.83)	14.70 (15.02)	32.92 (32.44)	gelb	55–58
$CpMn(CO)_2CNPh_2$	61.27 (62.03)	4.29 (3.90)	3.81 (3.62)	14.46 (14.19)	8.36 (8.00)	orange (Öl)	–
$CpMn(CO)_2CNAsMe_2$	39.67 (39.11)	3.91 (3.61)	5.03 (4.56)	17.68 (17.89)	24.33 (24.40)	gelb	68–70 (Zers.)
$CpRe(CO)_2CNAsMe_2$	27.58 (27.40)	2.44 (2.53)	3.46 (3.20)	42.95 (42.48)	17.23 (17.09)	gelb	99–102

^a M = Cr, Mo, W, Mn, Re. ^b E = Si, Ge, Sn, P, As.

$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{CNR}$ ($R = \text{SiMe}_3, \text{GeMe}_3, \text{SnMe}_3, \text{PPh}_2, \text{AsMe}_2$) und $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_2\text{CNAsMe}_2$

Eine Suspension von $\text{Na}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_2\text{CN}]$ ($M = \text{Mn}, \text{Re}$) in CH_2Cl_2 bzw. n-Hexan wird mit Me_3SiCl , Me_3GeCl , Me_3SnCl , Ph_2PCl bzw. Me_2AsBr versetzt und bei Raumtemperatur bis zur Beendigung der Reaktion gerührt. Anschliessend wird filtriert und das Solvens im Vakuum abgezogen. Beim Trocknen fallen die Verbindungen meist analysenrein an, bei Bedarf kann aus n-Hexan bei -50°C umkristallisiert werden. $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{CNSiMe}_3$ kann im Hochvakuum bei $40\text{--}50^\circ\text{C}$ sublimiert werden.

Versuchsbedingungen, Ausbeuten, Analysen und Eigenschaften sind in Tab. 3 und 4 zusammengefasst.

$[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_2\text{CN}]_2\text{CO}$ ($M = \text{Mn}, \text{Re}$)

In eine Suspension von 450 mg (2.0 mmol) $\text{Na}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{CN}]$ bzw. 356 mg (1.0 mmol) $\text{Na}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_2\text{CN}]$ in 30 ml eines 1/1-Gemisches von n-Hexan und CH_2Cl_2 wird bei Raumtemperatur 5 Min Phosgen eingeleitet. Nach weiteren 5 h Rühren wird das Filtrat im Vakuum bis zur beginnenden Abscheidung der Verbindungen eingengt. Beim Abkühlen der Lösungen auf -20°C scheidet sich der Mangan-Komplex in Form gelbbrauner Nadeln, die Rhenium-Verbindung als gelbes, feinkristallines Pulver ab. Nach dem Filtrieren, Waschen mit wenig n-Hexan und Trocknen liegen die Verbindungen analysenrein vor. Durch weiteres Einengen des Filtrats und erneutes Kühlen auf -20°C kann eine zweite Fraktion der Kristalle erhalten werden.

$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{CN}]_2\text{CO}$ (70% Ausb.; 95°C Zers. P.) $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{Mn}_2\text{N}_2\text{O}_5$: Gef. (ber.) (%): C, 47.13 (47.25); H, 2.37 (2.33); N, 6.45 (6.48); Mn, 25.80 (25.43).
 $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_2\text{CN}]_2\text{CO}$ (25% Ausb.; 96°C Zers. P.) $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{Re}_2\text{N}_2\text{O}_5$: Gef. (ber.) (%): C, 29.55 (29.39); H, 1.43 (1.45); N, 3.98 (4.01); Re, 53.34 (53.61).

$[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{NO})_2\text{CNMe}]PF_6$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$)

Die auf -20°C gekühlten Lösungen von ca. 1–2 mmol $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{-M}(\text{NO})(\text{CO})\text{CNMe}$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) in 20 ml eines $\text{MeCN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Gemisches (1/2) werden unter Rühren sukzessiv mit den äquimolaren Mengen von NOPF_6 versetzt. Unter CO -Entwicklung und Verfärben der Lösungen von rot nach grün bilden sich grüne Niederschläge, die noch weitere 30 min gerührt werden. Zur vollständigen Ausfällung gibt man 75–100 ml Et_2O zu, filtriert die Niederschläge ab und kristallisiert aus Aceton/ Et_2O um. Die hierbei in 70–80% Ausbeute anfallenden kleinen, grünen Kristallnadeln sind analysenrein.

$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{NO})_2\text{CNMe}]PF_6$ ($\text{C}_7\text{H}_8\text{CrF}_6\text{N}_3\text{O}_2\text{P}$) Gef. (ber.)(%): C, 23.54 (23.15); H, 2.26 (2.22); N, 11.55 (11.57); Cr, 14.08 (14.32); P, 8.89 (8.53).

$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{NO})_2\text{CNMe}]PF_6$ ($\text{C}_7\text{H}_8\text{F}_6\text{MoN}_3\text{O}_2\text{P}$) Gef. (ber.)(%): C, 21.15 (20.66); H, 2.02 (1.98); N, 10.19 (10.32); Mo, 23.08 (23.57); P, 8.00 (7.61).

$[\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{NO})_2\text{CNMe}]PF_6$ ($\text{C}_7\text{H}_8\text{F}_6\text{W}_3\text{O}_2\text{PW}$) Gef. (ber.)(%): C, 17.38 (16.99); H, 1.59 (1.63); N, 8.58 (8.49); W, 37.32 (37.15); P, 6.50 (6.26).

Dank

Wir danken dem Verband der Chemischen Industrie für die finanzielle Förderung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 H. Brunner, *J. Organomet. Chem.*, 16 (1969) 119.
- 2 M. Herberhold und H. Alt, *Liebigs Ann. Chem.*, (1976) 292.
- 3 M. Herberhold, H. Alt und C. Kreiter, *Liebigs Ann. Chem.*, (1976) 300.
- 4 H. Alt, M. Herberhold, C. Kreiter und H. Strack, *J. Organomet. Chem.*, 77 (1974) 353.
- 5 W. Strohmeier, J.F. Guttenberger und H. Hellmann, *Z. Naturforsch. B*, 19 (1964) 353; W. Strohmeier, J.F. Guttenberger und F.J. Müller, *Z. Naturforsch. B*, 22 (1967) 1091.
- 6 J.A. Dineen und P.L. Pauson, *J. Organomet. Chem.*, 71 (1974) 91.
- 7 M. Höfler und W. Kemp, *Chem. Ber.*, 112 (1979) 1934.
- 8 H. Behrens, G. Landgraf, P. Merbach und M. Moll, *J. Organomet. Chem.*, 186 (1980) 371.
- 9 H. Brunner, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 305.
- 10 E.O. Fischer und R.J.J. Schneider, *J. Organomet. Chem.*, 12 (1968) P27.
- 11 M. Moll, Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg, 1974.
- 12 H. Behrens, P. Würstl, P. Merbach und M. Moll, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 456 (1979) 16.
- 13 H. Behrens, M. Moll, W. Popp, H.-J. Seibold, E. Sepp und P. Würstl, *J. Organomet. Chem.*, 192 (1980) 389.
- 14 *Int. Tables for X Ray Cristallography Vol. III*, Kynoch Press, Birmingham 1962.
- 15 B.V. Lokshin, E.B. Rusach, Z.P. Valueva, A.G. Ginzburg und N.E. Kolobova, *J. Organomet. Chem.*, 102 (1975) 535.
- 16 J.S. Kristoff und D.F. Shriver, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 499.
- 17 R.B. King, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 1417.