

## Isocyanidkomplexe, I

## Isocyanophosphane und -arsane als Komplexliganden

Mathias Höfler\* und Werner Kemp

Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln,  
Greinstr. 6, D-5000 Köln 41

Eingegangen am 22. September 1978

Bei der Umsetzung von  $K[CpMn(CO)_2CN]$  ( $Cp = \eta\text{-C}_5\text{H}_5$ ) mit  $PR_2\text{Cl}$  ( $R = C_2\text{H}_5, OC_2\text{H}_5, C_6\text{H}_5$ ) und  $As(C_6\text{H}_5)_2\text{Cl}$  entstehen die Komplexe  $CpMn(CO)_2CNPR_2$  (**3a–c**) und  $CpMn(CO)_2CNAsPh_2$  (**3d**) mit C-gebundenen Isocyanophosphanen und -arsanen. Durch Reaktion von  $CpMn(CO)_2CNPPh_2$  (**3c**) mit  $CpMn(CO)_2\text{THF}$  bzw. von  $K[CpMn(CO)_2CN]$  mit  $CpMn(CO)_2PPh_2\text{Cl}$  erhält man den Komplex  $\{CpMn(CO)_2\}_2(CNPPh_2)$  (**4**) mit einer Isocyanophosphan-Brücke. Die IR-, NMR- und Massenspektren der Verbindungen **3a–d** und **4** werden diskutiert.

## Isocyanide Complexes, I

## Isocyanophosphanes and -arsanes as Ligands of Complexes

The reaction of  $K[CpMn(CO)_2CN]$  ( $Cp = \eta\text{-C}_5\text{H}_5$ ) with  $PR_2\text{Cl}$  ( $R = C_2\text{H}_5, OC_2\text{H}_5, C_6\text{H}_5$ ) and  $As(C_6\text{H}_5)_2\text{Cl}$  yields the complexes  $CpMn(CO)_2CNPR_2$  (**3a–c**) and  $CpMn(CO)_2CNAsPh_2$  (**3d**) with C-coordinated isocyanophosphanes and -arsanes. In the reaction of  $CpMn(CO)_2CNPPh_2$  with  $CpMn(CO)_2\text{THF}$  or of  $K[CpMn(CO)_2CN]$  with  $CpMn(CO)_2PPh_2\text{Cl}$  a complex with an isocyanophosphane bridge,  $\{CpMn(CO)_2\}_2(CNPPh_2)$  (**4**), is obtained. The IR, NMR, and mass spectra of the compounds **3a–d** and **4** are discussed.

Bei den weitaus meisten bekannten Komplexen mit Isocyanidliganden  $CNR$  ist  $R$  ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest<sup>1)</sup>. Eine kleine Gruppe enthält Isoblausäureliganden ( $R = H$ )<sup>2)</sup>. Daneben gibt es einige Beispiele mit  $R = SiMe_3, GeMe_3$  und  $SnMe_3$ <sup>3)</sup> sowie  $N(SiMe_3)_2$  und  $NH_2$ <sup>4)</sup>.

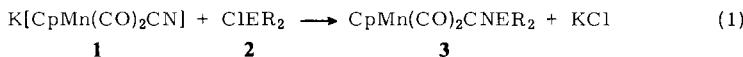
Komplexe mit Isocyanidliganden, in denen  $R$  ein Phosphan- oder Arsanrest  $ER'_2$  ist, sind bisher nicht bekannt. Sämtliche Verbindungen des Typs  $(CN)ER'_2$  enthalten eine C-gebundene Cyangruppe  $NCER'_2$ . Während die Reaktion von Alkylhalogeniden mit  $AgCN$  eine altbewährte Methode zur Gewinnung von Alkylisocyaniden darstellt<sup>1)</sup>, erhält man bei der Umsetzung von Halogenphosphanen mit  $AgCN$  ausschließlich die entsprechenden Cyanphosphane<sup>5)</sup>. Es stellt sich daher die Frage, ob hier über einen anderen Reaktionsweg direkt die Cyanphosphane entstehen oder ob primär gebildete Isocyanophosphane (die zunächst komplex gebunden sind) nach ihrer Freisetzung sofort in die isomeren Cyanphosphane umlagern.

Da letzteres – in Analogie zu den entsprechenden Cyansilanen, bei denen ein Gleichgewicht zwischen der Cyan- und Isocyanform diskutiert wird<sup>3)</sup> – wesentlich

wahrscheinlicher ist, sollte die Darstellung von Isocyanophosphan-Komplexen aus Cyan-Komplexen möglich sein, wenn es gelingt, durch geeignete Wahl von Ausgangssubstanzen und Reaktionsbedingungen Substitutionsreaktionen (Cyanid gegen Halogenphosphan) zu unterdrücken.

## Präparative Ergebnisse

Einen geeigneten Komplex fanden wir in  $K[CpMn(CO)_2CN]$ <sup>6)</sup>, der eine elektrophil gut angreifbare CN-Gruppe enthält. Umsetzungen dieses Komplexes mit Halogenphosphanen und -arsanen bei  $-40$  bis  $-80^\circ C$ <sup>7)</sup> führten gemäß (1) zu den Komplexen **3a – d**.



$Cp = \eta\text{-C}_5\text{H}_5$		$ER_2$
	<b>2, 3a</b>	$P(C_2H_5)_2$
	<b>b</b>	$P(OC_2H_5)_2$
	<b>c</b>	$P(C_6H_5)_2$
	<b>d</b>	$As(C_6H_5)_2$

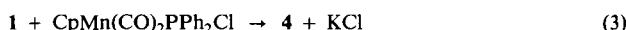
Die Ausbeuten an analysenreinen Substanzen betragen 49 – 73%. Die Reinigung der Reaktionsprodukte gestaltet sich am einfachsten, wenn ein Überschuß an **1** verwendet wird. Die Reaktivität der Chlorphosphane **2a – c** nimmt mit wachsender Elektronendichte am Phosphor zu. Die meisten Reaktionen werden von auffälligen Farberscheinungen begleitet. So ist z. B. die Reaktionslösung der Umsetzung von **1** mit **2c** bei  $-50^\circ C$  tief braun. Erst beim Erwärmen hellt sie sich ab  $-10^\circ C$  deutlich auf, um schließlich eine hellgelbe Farbe anzunehmen.

Sämtliche Komplexe fallen mit Ausnahme der Arsenverbindung zunächst als Öle an, deren Viskosität mit steigender Molmasse von dünnflüssig bis honigartig zunimmt; davon konnte lediglich **3c** durch längere Lagerung bei  $-30^\circ C$  zur Kristallisation gebracht werden. In polaren organischen Lösungsmitteln wie THF und Ether sind sie alle leicht löslich, in unpolaren, wie z. B. n-Hexan, nimmt die Löslichkeit mit steigender Molmasse ab. Sämtliche Verbindungen sind gelb und besitzen einen isocyanid-ähnlichen Geruch; in Lösung sind sie lichtempfindlich.

Da jeder der Isocyanid-Komplexe **3a – c** über ein dreibindiges Phosphoratom mit einem freien Elektronenpaar verfügt, sollte die Bindung eines weiteren Komplexrestes möglich sein. **3c** wurde daher mit  $CpMn(CO)_2THF$  umgesetzt. Gemäß (2) entsteht dabei der Zweikernkomplex **4**, in dem beide funktionellen Gruppen des Isocyanidiphenylphosphan-Liganden gebunden sind. Eine weitere Möglichkeit der Darstellung ist die Umsetzung (3).



**4**



Im Gegensatz zur Darstellung der Isocyanophosphan-Komplexe **3a – c** ist hier eine Reaktionstemperatur von ca. 60°C erforderlich. Dieses Verhalten steht im Einklang mit früheren Beobachtungen, nach denen die Reaktivität der P – Cl-Bindung durch Komplexierung des Phosphors abnimmt<sup>8)</sup>. **4** ist gelb, geruchlos und fest, löst sich mäßig in unpolaren, gut in polaren organischen Lösungsmitteln; die Lösungen sind lichtempfindlich.

Die Formulierung der Verbindungen **3a – d** als Isocyanidkomplexe wird gestützt durch die Spektren sowie durch die Methode der Darstellung (Reaktion einer Halogenverbindung mit einem komplex gebundenen Cyanidliganden) und die große thermische Stabilität gegenüber Substitutionsreaktionen. So findet z. B. in siedendem THF keine Umlagerung zu den entsprechenden *P*-gebundenen Isomeren statt. Nitrilliganden lassen sich dagegen sehr leicht gegen Phosphanliganden austauschen<sup>9)</sup>.

### Spektroskopische Untersuchungen

Im IR-Spektrum sind in Analogie zu bekannten Isocyanidkomplexen des Typs CpMn(CO)<sub>2</sub>CNR (R = H, Alkyl etc.)<sup>6,10)</sup> im Bereich 2200 – 1800 cm<sup>-1</sup> drei Valenzschwingungsbanden (2ν<sub>CO</sub> + 1ν<sub>CN</sub>) zu erwarten. Überraschenderweise zeigen die IR-Spektren der Verbindungen **3a – d** in diesem Bereich jedoch den Habitus des CpMn(CO)<sub>3</sub> – eine relativ scharfe Bande bei ca. 2020 sowie eine breite, sehr intensive Bande um 1920 cm<sup>-1</sup> (Tab. 1). Gegenüber den entsprechenden Banden des CpMn(CO)<sub>3</sub> sind beide langwellig verschoben (infolge des im Vergleich zu CO besseren σ-Donor- und schlechteren π-Acceptorvermögens der Isocyanidliganden) und etwas verbreitert. Zur Erklärung dieser scheinbaren Symmetrieerhöhung von *C*<sub>2v</sub> nach *C*<sub>3v</sub> (lokale Symmetrie) muß eine weitgehende Kopplung der CO- und CN-Valenzschwingungen gefordert werden.

Tab. 1. CO- und CN-Valenzfrequenzen (in cm<sup>-1</sup>) von Komplexen des Typs CpMn(CO)<sub>2</sub>L

Substanz X = CpMn(CO) <sub>2</sub>		ν <sub>CN</sub>	A <sub>1</sub>	ν <sub>CO</sub> (bzw. CO + CN) A' E	A''
X – CO	a)		2025 (s)	1945 (vs)	
X – PPh <sub>2</sub> Cl <sup>11)</sup>	a)			1962 (s)	1905 (s)
X – PPh <sub>3</sub> <sup>11)</sup>	b)			1931 (s)	1865 (s)
X – PPh(CN) <sub>2</sub> <sup>8)</sup>	b)	2170 (w)		1961 (s)	1900 (s)
K[X – CN] <sup>6)</sup>	b)	2058 (s)		1908 (vs)	1827 (vs)
X – CNH <sup>6)</sup>	b)	2016		1919	1859
X – CND <sup>6)</sup>	b)	1968		1919	1859
X – CNCH <sub>3</sub> <sup>10)</sup>	c)	2180		1945	1896
X – CNC <sub>6</sub> H <sub>11</sub> <sup>12)</sup>	a)	2120		1957	1905
X – CNPEt <sub>2</sub>	<b>3a</b> a)		2024 (s)	1933 (s), 1917 (s)	
X – CNP(OEt) <sub>2</sub>	<b>3b</b> a)		2014 (s)		1926 (vs)
X – CNPPh <sub>2</sub>	<b>3c</b> a)		2018 (s)		1923 (vs)
X – CNA <sub>2</sub> Ph <sub>2</sub>	<b>3d</b> a)		2015 (s)		1916 (vs)
X – CNPPh <sub>2</sub> Mn(CO) <sub>2</sub> Cp	<b>4</b> a) b)	2015 (s), 1965 (m), 1958 (s), 1926 (vs), 1898 (vs) 2000 (s), 1936 (m), 1916 (vs), 1864 (vs)			

vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach.

a) Spektrum in n-Hexan. – b) KBr-Preßling. – c) In Nujol.

Die dazu erforderliche stark langwellige Verschiebung der CN-Valenzschwingung wird durch die  $\text{ER}_2$ -Gruppe bewirkt. Wie Tab. 1 zeigt, ist die CN-Valenzfrequenz komplexierter Isocyanide sehr stark von der Natur der daran gebundenen Atome bzw. Atomgruppen abhängig. Die Verbindung **3a** scheint zwischen der „pseudo- $C_{3v}$ “ und der  $C_{2v}$ -Symmetrie (lokale Symmetrie) zu liegen, da hier sowohl eine geringe Aufspaltung der E- als auch eine kurzwellige Verschiebung der  $A_1$ -Bande zu beobachten ist.

Das Infrarotspektrum des Zweikernkomplexes **4** zeigt fünf intensive Banden im Bereich  $2050 - 1850 \text{ cm}^{-1}$ , wie sie für ein derartiges Molekül mit  $C_s$ -Symmetrie zu erwarten sind.

Untersuchungen an  $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{L}$ -Komplexen<sup>13)</sup> ( $\text{L} = \text{Nitril, NCR}$ ) haben ergeben, daß bei der Komplexierung eine Verschiebung der CN-Valenzschwingung zu kleineren Wellenzahlen erfolgt. Maximal wurden dabei  $58 \text{ cm}^{-1}$  gemessen. Bei Komplexen des Typs  $[\text{Cr}(\text{CO})_4]_2\text{L}_2$  mit  $\text{L} = \text{R}_2\text{PCN}$ , bei denen die beiden Komplexreste durch P-C-N-Brücken verbunden sind, wurde eine langwellige Verschiebung von maximal  $40 \text{ cm}^{-1}$  gefunden<sup>14)</sup>. Beim Vorliegen von Cyanphosphan-Komplexen mit M-N-gebundener Cyangruppe müßte daher im Bereich  $2100 - 2200 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{Ph}_2\text{PCN}: \nu_{\text{CN}} = 2173 \text{ cm}^{-1}$ ) die CN-Valenzschwingung zu beobachten sein. In den IR-Spektren der Komplexe **3a - d** und **4** sind jedoch in diesem Bereich keine Banden zu finden. Durch Umsetzung von  $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{THF}$  mit  $\text{PPh}_2\text{CN}$  (Molverhältnis 2:1) wurde versucht, den zu **4** isomeren Cyanphosphan-Komplex darzustellen. Die Konstitution des dabei gebildeten Komplexes konnte bisher nicht aufgeklärt werden. Der Habitus des IR-Spektrums ist jedoch völlig verschieden von dem von **4**. Im Bereich  $2200 - 2100 \text{ cm}^{-1}$  sind zwei Banden zu beobachten.

$^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren liefern einen weiteren Beweis für die Konstitution der Verbindungen. Die Protonen der Cyclopentadienyliganden der Verbindungen **3a - d** erscheinen stets als Singulett um  $\delta = 4.3$  (Tab. 2), bei **4** findet sich daneben ein Dublett gleicher Intensität, das den Cyclopentadienylprotonen des an Phosphor gebundenen  $\text{CpMn}(\text{CO})_2$ -Restes zuzuordnen ist.

Tab. 2.  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten

Verbindungen	$^1\text{H}^a)$ ( $\text{X} = \text{CpMn}(\text{CO})_2\text{CN}$ )		$^{31}\text{P}^b)$		
	Cp	X = Cl	X = Cl	$\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{CN}$	
$\text{XP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ( <b>3c</b> )	4.26 s	7.39 m	82.9	50.5	
$\text{XP}(\text{OEt})_2$ ( <b>3b</b> )	4.36 s	3.85 q; 1.14 t	166.5	111.7	
$\text{XPEt}_2$ ( <b>3a</b> )	4.30 s	1.2 m	119 <sup>17)</sup>	74.9	
$\text{XP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}$ ( <b>4</b> )	4.32 s 4.38 d ( $^3J_{\text{PH}} = 2.1$ )		149.7	147.3	
$\text{XAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ( <b>3d</b> )	4.28 s	7.34 m			

<sup>a)</sup>  $\delta$ -Werte, TMS ext.,  $J$  in Hz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ -Lösungen.

<sup>b)</sup>  $\delta$ -Werte, 85proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , THF-Lösungen.

Der Austausch des Chlors eines nicht komplexierten Chlorphosphans gegen die komplex gebundene Cyangruppe zeigt sich im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum in einer ausgeprägten Hochfeldverschiebung der Resonanzsignale (30 - 55 ppm; vgl. Tab. 2). Zur Erklärung dieser starken Abschirmung des Phosphors durch Gruppen mit Mehrfachbindungen wird üblicherweise die diamagnetische anisotrope Abschirmung herangezogen<sup>15)</sup>. Ein analoger, wenn auch – unter Berücksichtigung der veränderten Koordinationszahl – entsprechend abgeschwächter Effekt, ist beim Übergang von  $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{PPh}_2\text{Cl}$  zu **4** zu erwarten. Der gefundene Wert von  $\Delta = -2.4 \text{ ppm}$  ist jedoch deutlich kleiner als erwartet. Dies deutet auf P-N-dp- $\pi$ -Bindungswechselwirkungen in **3c** hin, die zusätzlich zur diamagnetischen Anisotropie eine weitere Abschirmung des Phosphors

bewirken<sup>16)</sup>. Durch die Metall→Phosphor- $\pi$ -Rückbindung sollten diese Wechselwirkungen geringer werden und ein entsprechend kleiner  $\Delta$ -Wert resultieren. Die mit einer Änderung der Koordinationszahl verbundene Komplexierung des Phosphors **3c** → **4** wird von der üblichen ausgeprägten Tieffeldverschiebung der  $^{31}\text{P}$ -Resonanz begleitet.

Die *Massenspektren* zeigen, daß die Fragmentierung der Verbindungen **3a** – **d** zum einen eingeleitet werden kann von einer gekoppelten Eliminierung der beiden CO-Liganden, wie sie für eine ganze Reihe von Komplexen der Zusammensetzung  $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{L}$  gefunden wurde<sup>18)</sup>. Zum anderen ist bei **3a** und **c** primär auch eine Spaltung der N – P-Bindung möglich, die z. T. unter Bildung einer N – H $^+$ -Bindung zu  $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{CN}^+$  und  $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{CNH}^+$  führt (vgl. Tab. 3). Der weitere Abbau erfolgt durch vollständige bzw. teilweise Abspaltung von Liganden. Die Fragmentierung des CNER<sub>2</sub>-Liganden führt zum Auftreten weiterer Peaks. Daneben sind in geringerem Maße Umlagerungen zu beobachten, die zu Molekülbruchstücken mit Mn – P-Bindungen führen.

Tab. 3. Charakteristische massenspektrometrische Abbauprodukte der Verbindungen des Typs  $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{CNER}_2$  (**3a** – **d**) (70 eV)

Ion	$m/e$	<b>3a</b>		<b>3b</b>		<b>3c</b>		<b>3d</b>	
		rel. Int. (%)	$m/e$	rel. Int. <sup>a)</sup> (%)	$m/e$	rel. Int. <sup>b)</sup> (%)	$m/e$	rel. Int. <sup>c)</sup> (%)	$m/e$
$\text{M}^+$	291	19.5	323	33.2	387	3.6	431	2.5	
$\text{M}^+ - 2\text{CO}$	235	68.8	267	50	331	6.2	375	10.7	
$\text{CNER}_2^+$	115	2.1	147	6.3 <sup>c)</sup>	221	7.3	255	1	
$\text{ER}_2^+$	89	23.3	121	97.5	185	39.1	229	46.5	
$\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{CNH}^+$	203	3.5	–	–	203	10.4	–	–	
$\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{CN}^+$	–	–	–	–	202	14.5	–	–	
$\text{CpMnCNH}^+$	147	28.4	147	6.3 <sup>c)</sup>	147	3.3	–	–	
$\text{CpMnCN}^+$	–	–	146	5.7	146	1	–	–	
$\text{CpMn}^+$	120	100	120	50	120	78.2	120	35.5	

a) Bezogen auf  $\text{HPO}_2\text{Et}^+ = 100\%$ .

b) Bezogen auf  $\text{Mn}^+ = 100\%$ .

c) Summe der rel. Int. von  $\text{CpMnCNH}^+$  und  $\text{CNP}(\text{OEt})_2^+$ .

d) Bezogen auf  $(\text{Ph}_2^+ + \text{H}_2\text{AsPh}^+) = 100\%$ .

Im Spektrum des Zweikernkomplexes **4** finden sich neben dem Molekül-Ion die Bruchstücke  $\text{M}^+ - 2\text{CO}$  und  $\text{M}^+ - 4\text{CO}$  nur mit der geringen rel. Int. von 2 bzw. 1% (bezogen auf  $\text{CpMn}^+ = 100\%$ ). Ein bevorzugter Abbauweg läuft über die Spaltung der P – N-Bindung unter Bildung von  $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{CN}]^+$  (rel. Int. = 3%) und des stabileren  $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{PPh}_2]^+$  (31.5% rel. Int.). Der weitere Abbau des letzteren Bruchstückes erfolgt durch offenbar gekoppelte CO-Eliminierung zu  $\text{CpMnPPh}_2^+$  (37% rel. Int.). Der Habitus des Spektrums im mittleren Massenbereich wird noch von einem Signal bei  $m/e = 266$  geprägt, das dem Bruchstück  $\text{MnPPh}_2\text{NC}^+$  zuzuordnen ist. Im Massenbereich unterhalb  $m/e = 220$  finden sich die Liganden und deren Bruchstücke sowie Fragmente des  $\text{CpMnP}$ -Gerüstes.

Herrn Prof. Dr. Th. Kruck danken wir für die großzügige Unterstützung mit Institutsmitteln. Für die Aufnahme der NMR-Spektren danken wir Herrn Dipl.-Chem. W. Teich; bei den Massenspektren gilt unser Dank Herrn Dipl.-Chem. H. Hausmann.

## Experimenteller Teil

Sämtliche Versuche wurden unter gereinigtem Stickstoff und weitgehendem Lichtausschluß durchgeführt; die verwendeten Lösungsmittel waren absolut und N<sub>2</sub>-gesättigt. Meßgeräte: IR 577 der Fa. Perkin Elmer, WP 60 der Fa. Bruker, CH-5 der Fa. Varian MAT, z. T. gekoppelt mit einem Datensystem Varian SS 100.

1. *Dicarbonyl(η-cyclopentadienyl)[diethyl(isocyan)phosphan-C]mangan(I)* (**3a**): 0.40 g (1.7 mmol) K[CpMn(CO)<sub>2</sub>CN] (**1**)<sup>6</sup>, gelöst in 15 ml THF, werden bei -75°C unter Rühren langsam mit 0.20 g (1.6 mmol) P(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl versetzt. Nach 10 min werden langsam 25 ml n-Hexan zugegeben. Anschließend wird bei -20°C auf ca. 3 ml eingeengt, der Rückstand mit 15 ml n-Hexan (-20°C) versetzt und abfiltriert (G4). Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Hochvak. erhält man ein honiggelbes Öl. Ausb. 0.23 g (49%), Schmp. -30°C.

C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>MnNO<sub>2</sub>P (291.2) Ber. C 49.50 H 5.19 Mn 18.87 N 4.81  
Gef. C 49.2 H 5.1 Mn 18.6 N 4.5  
Molmasse 291 (massenspektrometr.)

2. *Dicarbonyl(η-cyclopentadienyl)[diethoxy(isocyan)phosphan-C]mangan(I)* (**3b**): 2.0 g (8.3 mmol) **1** in 20 ml THF werden bei -50°C unter Rühren tropfenweise mit 1.25 g (8.0 mmol) P(OEt)<sub>2</sub>Cl versetzt. Nach ca. 20 min gibt man langsam 30 ml n-Hexan zu. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wird der Niederschlag abzentrifugiert (RZB = 3000 g), die überstehende Lösung in ein Schlenk-Rohr übergeführt und i. Vak. eingeengt. Nach mehrmaliger Extraktion bei -40°C mit je 20 ml Pentan und Abziehen des Lösungsmittels aus den vereinigten Extrakten wird das honiggelbe ölige **3b** i. Hochvak. getrocknet. Schmp. -19°C, Ausb. 1.4 g (54%).

C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>MnNO<sub>4</sub>P (323.2) Ber. C 44.60 H 4.68 Mn 17.00 N 4.33  
Gef. C 44.3 H 4.6 Mn 16.6 N 4.1  
Molmasse 323 (massenspektrometr.)

3. *Dicarbonyl(η-cyclopentadienyl)(isocyandiphenylphosphan-C)mangan(I)* (**3c**): Wie unter 2. beschrieben werden 0.80 g (3.3 mmol) **1**, gelöst in 20 ml THF, mit 0.70 g (3.1 mmol) P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl bei -35°C umgesetzt. Die zentrifugierte Lösung wird eingeengt und nach Trocknen i. Hochvak. bis zur Kristallisation bei -30°C gelagert. Hellegelbe Kristalle, Schmp. 56°C (geschlossene Kapillare), Ausb. 0.88 g (73%).

C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>MnNO<sub>2</sub>P (387.3) Ber. C 62.03 H 3.90 Mn 14.19 N 3.62  
Gef. C 61.9 H 3.7 Mn 14.2 N 3.5  
Molmasse 387 (massenspektrometr.)

4. *Dicarbonyl(η-cyclopentadienyl)(isocyandiphenylarsan-C)mangan(I)* (**3d**): Wie unter 1. beschrieben werden 0.14 g (0.58 mmol) **1** in 14 ml THF bei -50°C mit 0.14 g (0.53 mmol) AsPh<sub>2</sub>Cl umgesetzt. Man gibt langsam 30 ml n-Hexan zu und entfernt das Lösungsmittel bei -10°C i. Hochvak. Der feste Rückstand wird mehrmals mit 25 ml n-Hexan extrahiert. Aus den vereinigten Extrakten kristallisiert beim Einengen das hellgelbe **3d** aus. Schmp. 63°C (geschlossene Kapillare), Ausb. 0.15 g (65%).

C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>AsMnNO<sub>2</sub> (431.2) Ber. C 55.71 H 3.51 Mn 12.74 N 3.25  
Gef. C 55.2 H 3.3 Mn 12.5 N 3.2  
Molmasse 431 (massenspektrometr.)

### 5. *μ-(Isocyandiphenylphosphan-C,P)-bis[dicarbonyl(η-cyclopentadienyl)mangan(I)]* (**4**)

a) 0.60 g (1.5 mmol) CpMn(CO)<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>Cl<sup>11</sup>) in 20 ml THF werden mit einer Lösung von 0.60 g (2.5 mmol) **1** in 10 ml THF versetzt und anschließend 2 Tage unter Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels extrahiert man mit 30 ml Ether, filtriert, engt bis zur Ölbildung ein und

röhrt mit 20 ml n-Hexan bis zur Bildung eines feinen Niederschlages. Dieser wird noch dreimal mit je 15 ml n-Hexan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 0.47 g (56%).

b) 1.4 g (3.6 mmol) **3c**, gelöst in 20 ml THF, werden bei  $-40^{\circ}\text{C}$  mit einer Lösung von  $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{THF}^{19)}$ , dargestellt durch Bestrahlung von 0.95 g (4.7 mmol)  $\text{CpMn}(\text{CO})_3$  in 110 ml THF, versetzt. Über Nacht lässt man die Lösung langsam auf Raumtemp. erwärmen, engt dann bis zur Ölbildung ein und röhrt mit 30 ml n-Hexan bis zur Bildung eines feinen zitronengelben Niederschlages. Nach Abfiltrieren wird dreimal mit je 20 ml n-Hexan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Hellelbe Kristalle, Schmp.  $105^{\circ}\text{C}$ , Ausb. 1.27 g (62%).

$\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{MnNO}_4\text{P}$  (563.3) Ber. C 57.57 H 3.58 Mn 19.50 N 2.49  
Gef. C 57.4 H 3.3 Mn 18.8 N 2.2  
Molmasse 563 (massenspektrometr.)

## Literatur

- 1) *L. Malatesta und F. Bonati, Isocyanide Complexes of Metals*, Wiley, New York 1969; *P. M. Treichel, Adv. Organomet. Chem.* **11**, 21 (1973); *A. Vogler in Isonitrile Chemistry (I. Ugi)*, Academic Press, New York 1971.
- 2) *J. F. Guttenberger, Chem. Ber.* **101**, 403 (1968).
- 3) *R. B. King, Inorg. Chem.* **6**, 25 (1967); *D. Seyfert und N. Kahlen, J. Am. Chem. Soc.* **82**, 1080 (1960); *U. Wannagat und H. Seyffert, Angew. Chem.* **77**, 457 (1965); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **4**, 438 (1965).
- 4) *W. P. Fehlhammer, P. Buračas und K. Bartel, Angew. Chem.* **89**, 752 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 707 (1977).
- 5) *C. E. Jones und K. J. Coskran, Inorg. Chem.* **10**, 1536 (1971).
- 6) *E. O. Fischer und R. J. J. Schneider, J. Organomet. Chem.* **12**, P 27 (1968).
- 7) Werden die Reaktionen mit Phosphanen bei Raumtemp. durchgeführt, so erhält man ein komplexes Gemisch aus Isocyanophosphankomplex, Chlorphosphankomplex ( $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{PR}_2\text{Cl}$ ) und weiteren nicht identifizierten Komplexen.
- 8) *M. Höfsl er und M. Schnitzler, Chem. Ber.* **107**, 194 (1974).
- 9) *B. N. Storhoff und H. C. Lewis jr., Coord. Chem. Rev.* **23**, 1 (1977).
- 10) *J. A. Dineen und P. L. Pauson, J. Organomet. Chem.* **71**, 91 (1974).
- 11) *M. Schnitzler, Dissertation, Univ. Köln 1973.*
- 12) *E. O. Fischer und M. Herberhold, Experimentia Suppl.* **11**, 259 (1964).
- 13) *M. Herberhold und B. Brabertz, Chem. Ber.* **103**, 3909 (1970).
- 14) *C. E. Jones und K. J. Coskran, Inorg. Chem.* **10**, 1664 (1971).
- 15) *E. Fluck, Chemiker-Ztg.* **96**, 517 (1972).
- 16) *T. A. Albright, W. J. Freeman und E. E. Schweizer, J. Am. Chem. Soc.* **97**, 2946 (1975).
- 17) *K. Moedritzer, L. Maier und L. C. D. Groenweghe, J. Chem. Eng. Data* **7**, 307 (1962).
- 18) *J. Müller und M. Herberhold, J. Organomet. Chem.* **13**, 399 (1968).
- 19) *M. Herberhold, Dissertation, Univ. München 1963.*