

WALTER STROHMEIER, HELMUT LAPORTE und DIETER VON HOBE

## Photochemisch gebildete Reaktionsprodukte aus Methylcyclopentadienylmangantricarbonyl und Tolan

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg

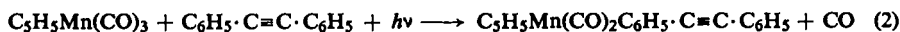
(Eingegangen am 27. Juli 1961)

Durch photochemische Umsetzung von Methylcyclopentadienylmangantricarbonyl mit Tolan wurde Methylcyclopentadienylmangandicarbonyltolan erhalten. In geringerem Maße wurde auch eine Cyclisierung von 2 Molekülen Tolan mit einem Molekül Kohlenmonoxyd zu Tetracyclon beobachtet. Die Quantenausbeute  $\phi$  für die Bildung von Cyclopentadienylmangandicarbonyltolan ist bei der Wellenlänge  $\lambda = 3660 \text{ \AA}$  gleich eins.

In einer Reihe von Arbeiten konnten vor allem W. HÜBEL und E. WEISS zeigen<sup>1)</sup>, daß bei erhöhten Temperaturen Metallcarbonyle Acetylderivate unter Bildung von Benzol- oder Cyclopentadienonderivaten cyclisieren. In der weiteren Verfolgung unserer eigenen Versuche zur *photochemischen* Darstellung von Derivaten der Metallcarbonyle<sup>2)</sup> nach dem allgemeinen Schema (1), bei welchem M für ein Metall, Y für



einen Liganden und D für einen beliebigen Elektronendonator steht, fanden wir, daß photochemisch aus Cyclopentadienylmangantricarbonyl und Tolan (Tol) Cyclopentadienylmangandicarbonyltolan nach Schema (2) erhalten werden konnte<sup>3)</sup>. Die



photochemische Reaktion (1) ist somit nicht auf die „n“-Donatoren wie Äther, Stickstoffbasen usw. beschränkt, sondern geht auch mit „ $\pi$ “-Donatoren wie Acetylderivate. Inzwischen konnten E. O. FISCHER und Mitarbb. zeigen, daß Äthylenderivate analog nach Schema (1) photochemisch mit Metallcarbonylen reagieren<sup>4)</sup>.

Ähnlich dem  $C_5H_5Mn(CO)_3$  reagiert auch  $CH_3C_5H_4Mn(CO)_3$  photochemisch mit Tolan zu  $CH_3C_5H_4Mn(CO)_2Tol$ , welches in reiner Form isoliert werden konnte. Unter besonderen Bedingungen erhält man diese Verbindung in schön ausgebildeten roten Kristallen von 5 mm Kantenlänge. Bei der Aufarbeitung der Reaktionslösung wurde wieder in kleinen Mengen ( $\sim 8 \text{ mg}$ ) die schon früher gefundene<sup>3)</sup>, aber nicht

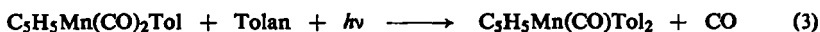
1) a) W. HÜBEL, E. H. BRAYE, A. CLAUSS, E. WEISS, U. KRÜRERKE, D. A. BROWN, G. S. D. KING und C. HOOZAND, J. inorg. nucl. Chem. 9, 204 [1959]; b) W. HÜBEL und E. H. BRAYE, J. inorg. nucl. Chem. 10, 250 [1959]; c) W. HÜBEL und C. HOOZAND, Chem. Ber. 93, 103 [1960]; d) E. WEISS und W. HÜBEL, J. inorg. nucl. Chem. 11, 42 [1959].

2) a) W. STROHMEIER, G. MATTHIAS und D. VON HOBE, Z. Naturforsch. 15b, 813 [1960]; b) W. STROHMEIER und D. VON HOBE, Chem. Ber. 94, 761, 2031 [1961]; c) W. STROHMEIER und D. VON HOBE, Chem. Ber. 94, 2031 [1961]; d) W. STROHMEIER und G. SCHÖNAUER, Chem. Ber. 94, 1346 [1961]; e) W. STROHMEIER und KL. GERLACH, Chem. Ber. 94, 398 [1961], dort weitere Literaturangaben.

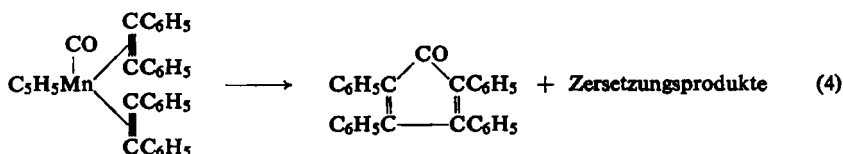
3) W. STROHMEIER und D. VON HOBE, Z. Naturforsch. 16b, 402 [1961].

4) E. O. FISCHER, H. P. KÖGLER und P. KUZEL, Chem. Ber. 93, 3006 [1961].

identifizierte, dunkelviolette Substanz isoliert. Sie erwies sich als Tetraphenylcyclopentadienon (Tetracyclon). Trotzdem die photochemische Abspaltung von CO bis zu ungefähr 200% getrieben werden kann, gelang es bis jetzt nicht, die zu erwartenden Disubstitutionsprodukte  $C_5H_5Mn(CO)Tol_2$  bzw.  $CH_3C_5H_4Mn(CO)Tol_2$  zu fassen. Das Auftreten von Tetracyclon gibt jedoch den Hinweis, daß bei der photochemischen Reaktion wenigstens intermediär nach Schema (3) das Disubstitutionsprodukt ge-



bildet wird, welches zum Teil beim Chromatographieren an der  $Al_2O_3$ -Säule unter Ringschluß und Zersetzung nach (4) in Tetracyclon übergeht. Um diese Annahme zu



erhärten, wurde in Versuch 2 Methylcyclopentadienylmangantricarbonyl mit Tolan bis zur Abspaltung von 170% CO bestrahlt, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand direkt mit Aceton-HCl zersetzt. Aus der Reaktionslösung ließ sich nun eine wesentlich größere Menge ( $\sim 64$  mg) an Tetracyclon isolieren. Es wäre allerdings auch möglich, daß das nach Schema (3) primär gebildete  $C_5H_5Mn(CO)Tol_2$  unter den Reaktionsbedingungen in ein Cyclopentadienylmangantetracyclon übergeht, in welchem dann die  $\pi$ -Elektronen des Carbonylsauerstoffes mit dem Zentralatom in Wechselwirkung treten. Diese detaillierten Fragen können jedoch erst geklärt werden, wenn es gelingt, die betreffende Verbindung zu isolieren.

Während bei der thermischen Reaktion von  $Mn_2(CO)_{10}$  mit Tolan unter Cyclisierung in guten Ausbeuten Hexaphenylbenzol erhalten werden kann<sup>1c)</sup>, gelang es nicht, durch Erhitzen von  $CH_3C_5H_4Mn(CO)_3$  mit Tolan im Bombenrohr oder mit Dioxan oder Diglym am Rückflußkühler aus dem  $CH_3C_5H_4Mn(CO)_3$  Kohlenmonoxyd abzuspalten, um zu einem Tolanderivat zu kommen. Auch eine Cyclisierung zu Tetracyclon oder Hexaphenylbenzol konnte nicht beobachtet werden (Versuch 3). Dadurch ist sichergestellt, daß die Bildung von  $CH_3C_5H_4Mn(CO)_2Tol$  eine photochemische Reaktion ist, wobei analog zur Bildung von  $C_5H_5Mn(CO)_2$ Pyridin<sup>2e)</sup> zunächst photochemisch aus  $CH_3C_5H_4Mn(CO)_3$  unter CO-Abspaltung das instabile Produkt  $\{CH_3C_5H_4Mn(CO)_2\}$  gebildet wird, welches dann in sein leeres Elektronenorbital die Elektronen des  $\pi$ -Donators Tolan einlagert, um so das stabile  $CH_3C_5H_4Mn(CO)_2Tol$  zu bilden, dessen Zentralatom wieder eine edelgasähnliche Elektronenbesetzung aufweist.

Die Quantenausbeute  $\phi$  für die photochemische CO-Abspaltung aus Metallhexacarbonylen bei der Bildung der Verbindungen vom Typ  $M(CO)_5D$  ( $D = \text{„n“}$ -Donator) wurde bei der Wellenlänge  $\lambda = 3660 \text{ \AA}$  zu  $\phi = \text{eins}$  gefunden<sup>2b)</sup>. Es war nun von Interesse, ob die Quantenausbeute auch bei Verwendung von „ $\pi$ “-Donatoren wie Tolan von der gleichen Größe ist. Wie Versuch 4 zeigt, wurde auch für die photochemische Bildung von  $C_5H_5Mn(CO)_2Tol$  die Quantenausbeute bei  $3660 \text{ \AA}$  zu eins gefunden. Dies ist eine weitere Stütze für die Annahme, daß kein prinzipieller Unterschied im Reaktionsmechanismus der photochemischen Bildung von  $Y_nM_b(CO)_{n-1}D$

auftritt, wenn anstelle eines „ $\sigma$ “-Donators ein „ $\pi$ “-Donator als Reaktionspartner verwendet wird.

Wir danken dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE und der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT für die finanzielle Unterstützung der vorliegenden Arbeit.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Versuch 1. Methylcyclopentadienylmangandicarbonyltolan:* 0.542 g (2.5 mMol)  $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_2$  und 0.858 g (4.8 mMol) Tolan, gelöst in 25 ccm Petroläther, wurden bei 40° bis zur Abspaltung von 2.5 mMolen CO bestrahlt. Die Reaktionslösung wurde dann i. Vak. auf 10 ccm eingengt und nach Filtration auf eine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Säule (Giulini, Aktivitätsstufe 3, Länge: 25 cm) gegeben. (Alle Operationen müssen unter Sauerstoffausschluß durchgeführt werden). Eluiert wurde zunächst mit Petroläther. Die orange gefärbte Zone enthielt das Produkt. Aus der hellorangenen Petrolätherlösung erhielt man nach dem Abziehen des Lösungsmittels ein rotbraunes, viskoses Öl, welches sich nach 5stdg. Erwärmen am Hochvakuum (Badtemperatur 45°) verfestigte. Nach 4 weiteren Std., wobei noch etwas Tolan aus der Substanz heraussublimierte, war das Produkt analysenrein. Ausb. 94 mg (11%, bez. auf die Einwaage).

$\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Tol}$  (368.3) Ber. C 71.7: H 4.61 Mn 14.9  
Gef. C 71.80 H 4.69 Mn 14.6

Die braune, feste Substanz ist luftbeständig. Schmp. 70–72° (Kofler-Bank). Die Verbindung ist leicht löslich in Petroläther, Benzol, Aceton und Methanol. Die Lösungen zersetzen sich an der Luft.

Bei der Wiederholung dieser Versuche mit größerem Überschuß an  $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_2$  gegenüber Tolan wurde die Beobachtung gemacht, daß das Monoprodukt auch in großen Kristallen erhalten werden kann, wenn die Lösung des Monoproduktes in nichtumgesetztem Ausgangsmaterial für mehrere Wochen unter Hochvakuum gehalten wird. Man bestrahlt für diese Ansätze eine Lösung von 2.62 g (12 mMol)  $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_2$  und 0.693 g (4.1 mMol) Tolan in 25 ccm Petroläther bis zur Abspaltung von nur 2 mMolen CO, filtriert die Lösung und engt sie auf 7 ccm ein, welche dann auf die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Säule (Aktivitätsstufe 3) gegeben werden. Anschließend wird mit Petroläther eluiert, wobei vor der orangenen Zone eine gelbe läuft, welche das noch vorhandene Ausgangsprodukt enthält. Die orange und gelbe Zone, welche sich nicht vollständig trennen, werden aus der Säule herauseluiert und zusammen aufgefangen. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels bleibt im Kolben ein rotbraunes, viskoses Öl (Lösung des Produktes in der Ausgangssubstanz). Der Kolben mit dem Öl wird an die Hochvakuumapparatur angesetzt und 14 Tage bei Raumtemperatur unter Hochvakuum gehalten. Dabei scheidet sich das Produkt in schön ausgebildeten roten Kristallen ab, welche mit der Pinzette aufgenommen werden. Ausb. ungefähr 260 mg. Bei einem Versuch wurden Kristalle bis zu 5 mm Kantenlänge erhalten.

Analyse eines  $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Tol}$ -Kristalles:

Ber. C 71.7 H 4.61 Mn 14.9 Gef. C 71.95 H 4.89 Mn 14.5

*Tetraphenylcyclopentadienon (Tetracyclon):* Beim Eluieren der eingengten Reaktionslösung des Versuches 1 trat am oberen Rand der Säule eine violette Zone auf, welche mit Petroläther kaum wanderte. Nachdem die orangene Zone aus der Säule herauseluiert war, konnte diese violette Zone mit Benzol eluiert werden. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels blieb ein tief violettes Pulver zurück, welches durch Analyse, Schmp. und IR-Spektrum als *Tetracyclon* identifiziert werden konnte. Ausb. 8 mg. Schmp. 218–219°.

$\text{C}_{29}\text{H}_{20}\text{O}$  (384.5) Ber. C 90.5 H 5.18 Mn 0.0 Gef. C 90.1 H 5.45 Mn 0.0

Das schon früher<sup>3)</sup> bei der Darstellung von  $C_5H_5Mn(CO)_2Tol$  gefundene dunkelviolette Produkt erwies sich ebenfalls als Tetracyclon.

*Versuch 2:* 0.337 g (1.54 mMol)  $CH_3C_5H_4Mn(CO)_3$  und 0.735 g (4.3 mMol) Tolan, gelöst in 25 ccm Petroläther, wurden bis zur Abspaltung von 170% CO bestrahlt. Von der Reaktionslösung wurde das Lösungsmittel abgezogen, der grün-braune, ölige Rückstand mit 20 ccm Aceton-HCl zersetzt und zur Trockene gebracht. Der Rückstand wurde mit 5 ccm Petroläther aufgeschwemmt und auf die  $Al_2O_3$ -Säule gegeben (Aktivitätsstufe 2) und mit 100 ccm Petroläther die dem Tetracyclon anhaftenden löslichen Verunreinigungen eluiert. Anschließend wurde das Tetracyclon mit Benzol eluiert, von der violetten Lösung das Benzol abgezogen und das Tetracyclon aus siedendem Heptan umkristallisiert. Ausb. 64 mg. Identifizierung wie oben.

*Versuch 3: Thermische Ansätze.* 0.287 g (1.3 mMol)  $CH_3C_5H_4Mn(CO)_3$  und 2.17 g (12.2 mMol) Tolan wurden a) mit 15 ccm Diäthylenglykoldimethyläther (Diglym), b) mit 15 ccm Dioxan 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Es konnte keine CO-Abspaltung nachgewiesen werden. Nach dem Abziehen der Lösungsmittel wurde das eingesetzte Tolan wieder zurückgewonnen. Hexaphenylbenzol oder Tetracyclon konnten nicht nachgewiesen werden.

Weiterhin wurden 0.512 g (1.36 mMol)  $CH_3C_5H_4Mn(CO)_3$  mit 0.82 g (4.62 mMol) Tolan in einem kleinen Bombenrohr 2 Stdn. auf a)  $260^\circ$  und b)  $360^\circ$  erhitzt. Nach dem Erkalten ließ sich beim Öffnen der Rohre weder CO, Hexaphenylbenzol noch Tetracyclon nachweisen.

*Versuch 4:* Zur Bestimmung der Quantenausbeute  $\varphi$  für die Bildung von Cyclopentadienylmangandicarbonyltolan wurde die photochemische CO-Abspaltung im System: 0.25 mMol  $C_5H_5Mn(CO)_3$  plus 20 mMole Tolan, gelöst in 25 ccm Cyclohexan, nach der schon beschriebenen Methode<sup>2b)</sup> als Funktion der Zeit  $t$  bei der Wellenlänge  $\lambda = 3660 \text{ \AA}$  bestimmt. Die experimentellen Daten einer solchen Bestimmung sind in der Tabelle angegeben. Durch graphische Extrapolation von  $\log \varphi$  gegen  $\log(1 + t)$  erhält man für die Zeit  $t = 0$  die Quantenausbeute  $\varphi = 1.0 \pm 0.03$ .

CO-Abspaltung als Funktion der Bestrahlungszeit  $t$   
bei einem Quantenstrom  $\Phi = 1.24 \text{ mMol } h\nu/\text{Stde.}$  für  $\lambda = 3660 \text{ \AA}$

$t$ (Min.)	mMole CO abgesp.	$\varphi$	$t$ (Min.)	mMole CO abgesp.	$\varphi$
1.5	0.022	0.71	23	0.16	0.33
5.0	0.053	0.52	43	0.23	0.26
11.0	0.095	0.42			