

WALTER STROHMEIER, CLAUDE BARBEAU und DIETER VON HOBE

Photochemische Reaktionen von Sauerstoff-Donatoren mit Metallcarbonylen

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 2. Juli 1963)

Bei der photochemischen Umsetzung von Cyclopentadienylmangantricarbonyl bzw. Dimangandecacarbonyl mit Äthern, Ketonen und Acetaldehyd wird das gesamte Kohlenoxid abgespalten, ohne daß sich Substitutionsprodukte isolieren lassen. Aus primär gebildeten Monosubstitutionsprodukten entsteht über Verbindungen mit Mangan-Sauerstoff-Verknüpfung MnO_2 als Endprodukt. Für die CO-Abspaltung aus $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ in Aceton besitzt die Quantenausbeute φ zur Zeit $t = 0$ den Wert 1.

Im Verlaufe unserer Arbeiten über photochemische Reaktionen von „n“-Donatoren mit Metallcarbonylen konnten wir zeigen, daß auch Sauerstoffbasen bei gleichzeitiger UV-Bestrahlung aus den Metallcarbonylen der VI. Nebengruppe und aus Cyclopentadienylmangantricarbonyl Kohlenmonoxid abspalten¹⁾. Dabei war bemerkenswert, daß Aceton als Donator in schneller Reaktion aus $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ photochemisch das gesamte CO verdrängt. Beim Aufarbeiten der klaren Reaktionslösung ließ sich jedoch keine definierte Verbindung des Acetons mit $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ erhalten. Als sekundäres Reaktionsprodukt fiel Diacetonalkohol in größerer Menge an²⁾.

Weiterhin ergab die photochemische Umsetzung von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ in Gegenwart von Aceton eine totale Abspaltung von CO aus $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, wobei wiederum Diacetonalkohol als Nebenprodukt entstand. Andererseits reagierten auch Äther wie Tetrahydrofuran photochemisch mit Metallhexacarbonylen. Die CO-Abspaltung läßt sich aber nur bis zu $\sim 200\%$ treiben, da bei weiterer Bestrahlung Zersetzung auftritt. Allerdings ist durch Zugabe eines starken Donators Do, wie z. B. Piperidin, zu der bestrahlten Reaktionslösung das stabile Produkt $\text{M}(\text{CO})_5\text{Do}$ bzw. $\text{M}(\text{CO})_4\text{Do}_2$ nach Abziehen des Tetrahydrofurans erhältlich³⁾, was im Falle des Acetons als Donatorlösungsmittel nicht gelingt. Wir haben deshalb die photochemische Reaktion von Metallcarbonylen mit Sauerstoffdonatoren, wie z. B. Äthern und Ketonen, näher untersucht, da wir vermuteten, daß die Bindung zwischen Zentralatom und Sauerstoff des Liganden von der Zentralatom-N-Basen-Verknüpfung verschieden ist.

A. PHOTOCHEMISCHE REAKTION MIT ÄTHERN

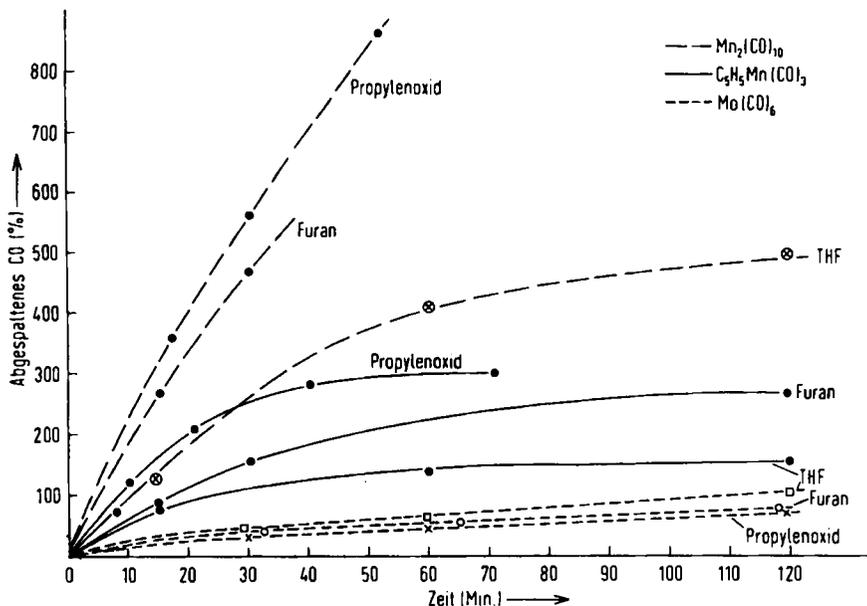
Wie in einer früheren Arbeit dargelegt wurde¹⁾, geben die CO-Abspaltungskurven als Funktion der Zeit zunächst einen Überblick über Geschwindigkeit und Verlauf der photochemischen Reaktion eines Donators mit einem Metallcarbonyl oder einem

¹⁾ W. STROHMEIER, D. v. HOBE, G. SCHÖNAUER und H. LAPORTE, Z. Naturforsch. **17b**, 502 [1962].

²⁾ W. STROHMEIER und D. v. HOBE, Z. Naturforsch. **18b**, 580 [1963].

³⁾ W. STROHMEIER, G. MATTHIAS und D. v. HOBE, Z. Naturforsch. **15b**, 813 [1960].

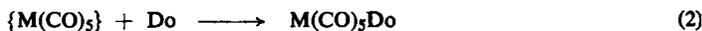
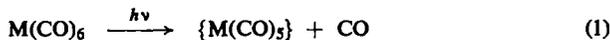
seiner Derivate. Abbild. 1 zeigt im Gegensatz zu den Erfahrungen mit *N*-Basen¹⁾, daß die photochemische CO-Abspaltung aus Metallcarbonylen in Gegenwart von Äthern stark vom Donator und vom Metallcarbonyl abhängt. Die Geschwindigkeit



Abbild. 1. Geschwindigkeit der photochemischen CO-Abspaltung aus 1 bzw. 0.5 mMol Metallcarbonyl in 35 ccm Donator. Quantenstrom $\Phi = 63$ mMol $h\nu$ /Stde.

der photochemischen CO-Abspaltung nimmt unter vergleichbaren Bedingungen in der Reihe $\text{Mo}(\text{CO})_6 < \text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3 < \text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ stark zu und ist bei $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ und $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ für Propylenoxid > für Furan > für Tetrahydrofuran.

Die Untersuchung des Reaktionsmechanismus der photochemischen CO-Abspaltung aus Metallcarbonylen $\text{M}(\text{CO})_6$ ^{4a)} in Gegenwart von Donatoren ergab, daß primär nach (1) ein Molekül CO abgespalten wird. Anschließend lagert sich an das intermediäre Produkt $\{\text{M}(\text{CO})_5\}$, welches sowohl chemisch^{4b)} als auch spektroskopisch⁵⁾ nachgewiesen wurde, der Donator Do unter Bildung von



$\text{M}(\text{CO})_5\text{Do}$ nach (2) an. Gleichzeitig reagiert aber das gebildete Produkt $\text{M}(\text{CO})_5\text{Do}$ photochemisch nach (3) mit solvatisiertem CO unter Rückbildung der Ausgangsverbindung $\text{M}(\text{CO})_6$:



4) a) W. STROHMEIER und D. v. HOBE, Chem. Ber. 94, 2031 [1961]; b) W. STROHMEIER und KL. GERLACH, Chem. Ber. 94, 398 [1961].

5) J. W. STOLZ, G. R. DOBSON und R. K. SHELIM, J. Amer. chem. Soc. 84, 3589 [1962]; 85, 1013 [1963].

Bei großem Überschuß an Donator kann die Reaktion (3) zwar zurückgedrängt, jedoch nicht unterdrückt werden. Nebenbei läuft, wenn auch wesentlich langsamer, die Dunkelreaktion (4) ab.



Für den photochemischen Primärschritt (1) ist die Quantenausbeute ungefähr eins. In dem Maße, wie die Verbindung $\text{M}(\text{CO})_5\text{Do}$ gebildet wird, fallen die Reaktionen (3) und (4) immer stärker ins Gewicht, so daß die Quantenausbeute φ mit zunehmender Bestrahlungszeit kleiner wird und die CO-Abspaltung langsamer verläuft.

Dieser Effekt sollte gerade bei schwachen Donatoren, die leicht durch den starken Liganden CO verdrängt werden, auftreten. Abbild. 1 zeigt aber eine *schnelle* photochemische Reaktion der schwachen Donatoren Propylenoxid und Furan mit $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ und $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, ohne daß sich aus den bestrahlten Lösungen ein stabiles Produkt isolieren ließ. Beim Aufarbeiten der Reaktionslösung wurde auch unter strengstem Luftausschluß nur MnO_2 als Rückstand erhalten (s. Versuch 2). Wir nehmen daher an, daß Propylenoxid und Furan photochemisch im ersten Schritt zwar nach



unter Bildung einer monosubstituierten Verbindung reagieren, daß sich aber anschließend zwischen dem Zentralatom Mn und dem Donatoratom Sauerstoff des Propylenoxids bzw. Furans unter Sprengung des Ringes eine Mn—O—R-Bindung bildet. Dafür sprechen die in Tab. 1 angegebenen Austauschversuche mit Triphenylphosphin. Bestrahlt man $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ in den Donatoren THF, Furan und Propylenoxid nur bis zur Abspaltung von etwa 90% CO und gibt dann zur Reaktionslösung Triphenylphosphin, so erhält man in einer Dunkelreaktion nach (6) durch Donatorenaustausch die Verbindung $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$.



Bei längerer Bestrahlungsdauer (~150-proz. CO-Abspaltung) sollte durch nachfolgende Zugabe von Triphenylphosphin die schon auf anderem Wege erhaltene disubstituierte Verbindung $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ als Hauptprodukt gebildet werden⁶⁾, was jedoch nicht der Fall ist. Es wurde nur das Monosubstitutionsprodukt in geringerer Ausbeute erhalten. Wir nehmen dies als Hinweis, daß bei längerer Bestrahlung der zunächst komplex über eine Donator—Acceptor-Beziehung an das Zentralatom gebundene Ligand mit diesem unter Bildung einer Mangan—Sauerstoff-Bindung reagiert.

Versuche, derartige Reaktionsprodukte zu isolieren oder zu identifizieren schlugen fehl.

Im Gegensatz zu einer früher geäußerten Meinung sind wir sicher, daß in der Lösung nach totaler CO-Abspaltung keine Komplexverbindung vom Typ $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{Aceton})_3$ vorliegt.

6) W. STROHMEIER und C. BARBEAU, Z. Naturforsch. 17b, 848 [1962].

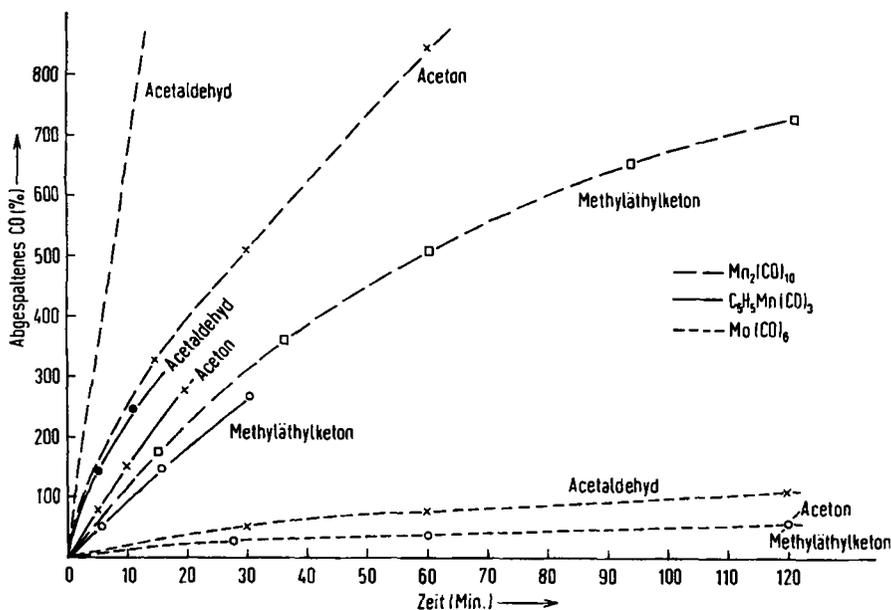
Tab. 1. Ausbeute an $C_5H_5Mn(CO)_2P(C_6H_5)_3$ aus der bestrahlten Lösung von 1 mMol $C_5H_5Mn(CO)_3$ in 35 ccm Donator

Donator	Abgespaltenes CO (Mol-%)	Ausbeute (mg) an $C_5H_5Mn(CO)_2P(C_6H_5)_3$
Tetrahydrofuran	90	325
	160	77
Propylenoxid	88	58
	200	3
Furan	89	43
	160	—
Aceton	80	50
	154	39
Methyläthylketon	90	78
	150	36
Acetaldehyd	140	11

B. PHOTOCHEMISCHE REAKTION MIT KETONEN UND ACETALDEHYD

Im Gegensatz zu den photochemischen Reaktionen der Äther mit Metallcarbonylen, gelang es bei den analogen Umsetzungen der Ketone und Aldehyde sekundäre Reaktionsprodukte zu fassen und zu identifizieren. Aus Abbild. 2 ersieht man, daß die Geschwindigkeit der photochemischen CO-Abspaltung wie bei den Äthern für $Mo(CO)_6 < C_5H_5Mn(CO)_3 < Mn_2(CO)_{10}$ ist und ebenfalls stark vom Donator abhängt. Am schnellsten reagiert Acetaldehyd.

Durch Zusatz von $P(C_6H_5)_3$ zur kurzzeitig bestrahlten Lösung von $C_5H_5Mn(CO)_3$ in den Donatoren ließ sich etwas $C_5H_5Mn(CO)_2P(C_6H_5)_3$ isolieren (Tab. 1).


 Abbild. 2. Geschwindigkeit der photochemischen CO-Abspaltung aus 1 bzw. 0.5 mMol Metallcarbonyl in 35 ccm Donator. Quantenstrom $\Phi = 63$ mMol $h\nu$ /Stde.

Analog den Reaktionen mit Äthern wird hier entsprechend (5) zunächst $C_5H_5Mn(CO)_2$ Aceton gebildet, welches Aceton in einer Dunkelreaktion gegen den stärkeren Donator Triphenylphosphin austauscht.

Für die primäre Bildung einer Verbindung analog (5) spricht auch die für die CO-Abspaltung aus $C_5H_5Mn(CO)_3$ in Gegenwart von Aceton analog wie bei den Stickstoffbasen gefundene Quantenausbeute $\varphi = 1$ für $t = 0$ (Versuch 5). Bei längerer Bestrahlungsdauer erhält man beim Aufarbeiten der Reaktionslösung die aus den Ketonen bzw. dem Acetaldehyd gebildeten Kondensationsprodukte (Tab. 2).

Tab. 2. Kondensationsprodukte, isoliert aus der bestrahlten Lösung von 1 mMol Metallcarbonyl in 35 ccm Donator (Versuch 4)

Donator	Kondensationsprodukte	Ausbeute (g) mit	
		$C_5H_5Mn(CO)_3$	$Mn_2(CO)_{10}$
Aceton	Diacetonalkohol	1.8	1.5
Methyläthylketon	5-Hydroxy-5-methylheptanon	0.4	0.2
Acetaldehyd	Paraldehyd	1.1	—

Bei der photochemischen Reaktion von $Mn_2(CO)_{10}$ mit Ketonen wäre eventuell eine Valenzdisproportionierung⁷⁾ („Basenreaktion“) zu diskutieren, wobei primär intermediäre Verbindungen vom Typ $[MnDo_6][Mn(CO)_5]_2$ gebildet würden, aus denen photochemisch das restliche CO abgespalten wird. Versuche, solche Produkte zu isolieren, schlugen jedoch fehl, während von anderen Autoren gezeigt wurde, daß z. B. $Co_2(CO)_8$ mit Ketonen in thermischer Reaktion die Verbindung $[Co(Keton)_{1,4}][Co(CO)_4]_2$ bildet⁸⁾.

Da bei der Bestrahlung von Cyclopentadienylmangantricarbonyl pro mMol $C_5H_5Mn(CO)_3$ ungefähr 15 mMol Diacetonalkohol gebildet werden, kann dieser nicht erst bei der Aufarbeitung der Reaktionslösung durch Zersetzung einer vielleicht in Lösung beständigen Verbindung $C_5H_5Mn(Aceton)_3$ entstehen, sondern muß sich bereits während der Bestrahlung bilden. Dabei war die Frage zu klären, ob Diacetonalkohol in einer Dunkelreaktion oder in einer photochemischen Umsetzung gebildet wird. Gibt man zur bestrahlten Lösung von 1 mMol $C_5H_5Mn(CO)_3$ in 35 ccm Aceton, welches ungefähr 2 g Diacetonalkohol enthält, *im Dunkeln* 70 ccm Aceton, so werden beim anschließenden Aufarbeiten 6 g Diacetonalkohol erhalten. Wir schließen daraus, daß für die Bildung des Diacetonalkohols das bis jetzt unbekannte Bestrahlungsprodukt aus Aceton und $C_5H_5Mn(CO)_3$ verantwortlich ist. Weitere Versuche zur Klärung des Einflusses von Quantenstrom, Bestrahlungsdauer, Einwaage an $C_5H_5Mn(CO)_3$ und Reaktionstemperatur führten zu dem Ergebnis, daß pro mMol $C_5H_5Mn(CO)_3/35$ ccm Aceton maximal 3.5 g Diacetonalkohol entstehen, wenn die Temperatur im Reaktionsgefäß auf 15° gehalten wird. Höhere oder tiefere Temperaturen verringern die Ausbeute. Der Einfluß der Bestrahlungszeit und des Quantenflusses auf die Ausbeute ist unbedeutend, es muß nur so lange bestrahlt werden, bis das gesamte CO aus $C_5H_5Mn(CO)_3$ abgespalten ist. Führt man die Bestrahlung bei

7) W. HIEBER, W. BECK und G. ZEITLER, *Angew. Chem.* 73, 364 [1961].

8) W. HIEBER und R. WIESBOECK, *Chem. Ber.* 91, 1156 [1958].

der Wellenlänge $\lambda = 2540 \text{ \AA}$ durch (Hg-Niederdrucklampe), so wird Aceton photochemisch zersetzt und man erhält nur minimale Ausbeuten an Diacetonalkohol (0.1–0.2 g).

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

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *CO-Abspaltung*: 1 mMol $C_5H_5Mn(CO)_3$ bzw. $Mo(CO)_6$ bzw. 0.5 mMol $Mn_2(CO)_{10}$ wurden in 35 ccm des jeweiligen *Donators* gelöst und in der schon beschriebenen Apparatur^{4b)} mit dem Quantenstrom $\Phi = 63 \text{ mMol } hv/\text{Stde.}$ bestrahlt. Abgespaltenes CO wurde mit einem N_2 -Strom aus der Reaktionsküvette ausgetrieben und nach der Methode der Rauchgasanalyse bestimmt. Die Ergebnisse sind in den Abbild. 1 und 2 enthalten.

2. 1 mMol $C_5H_5Mn(CO)_3$ bzw. $Mo(CO)_6$ in 35 ccm *Propylenoxid* bzw. *Furan* wurden bis zur Abspaltung von 100% CO bestrahlt. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. bei strengstem Luftausschluß abgezogen. Als Rückstand blieb MnO_2 . Trotz Variation der Aufarbeitungsmethoden war keine Komplexverbindung erhältlich.

3. 1 mMol $C_5H_5Mn(CO)_3$ in 35 ccm der in Tab. 1 angegebenen *Donatoren* wurde bis zur Abspaltung von ~90 bzw. ~150% CO bestrahlt (Quantenstrom $\Phi = 60 \text{ mMol } hv/\text{Stde.}$). Anschließend wurden der Reaktionslösung 500 mg *Triphenylphosphin* zugesetzt, die Lösung 30 Min. unter Rückfluß gekocht, abgekühlt, das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer i. Vak. abgezogen, der Rückstand in Benzol gelöst, filtriert und vom Filtrat das Benzol abgezogen. Der Rückstand wurde zur Lösung überschüss. Triphenylphosphins mit konz. Salzsäure behandelt, die Lösung dekantiert, das Produkt getrocknet, mit Heptan gewaschen, getrocknet und ausgewogen. Die Ausbeuten an $C_5H_5Mn(CO)_2P(C_6H_5)_3$ sind in Tab. 1 angegeben.

4. 1 mMol $C_5H_5Mn(CO)_3$ bzw. $Mn_2(CO)_{10}$ in 35 ccm *Donator* wurden mit einem Hg-Hochdruckbrenner bei einem Quantenfluß von $\Phi = 90 \text{ mMol } hv/\text{Stde.}$ bis zur totalen Abspaltung von CO bestrahlt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuumrotationsverdampfer wurde das zurückgebliebene gelbe Öl i. Hochvak. bei 50° Badtemperatur in eine gekühlte Falle destilliert. Das jeweils erhaltene Produkt wurde durch Analyse, IR-Spektrum, Gaschromatographie und über das Semicarbazon identifiziert. Die Produkte und die Ausbeuten sind in Tab. 2 angegeben.

Durch Blindversuche wurde sichergestellt, daß bei UV-Bestrahlung ohne Anwesenheit der Metallcarbonyle keine Reaktion eintritt.

Tab. 3. Quantenausbeute φ als Funktion der Zeit; Quantenfluß $\Phi = 1.27 \text{ mMol } hv/\text{Stde.}$

<i>t</i> (Min.)	Abgespaltenes CO (mMol)	φ	<i>t</i> (Min.)	Abgespaltenes CO (mMol)	φ
2	0.027	0.65	22	0.14	0.30
5	0.035	0.50	39	0.20	0.24
11	0.091	0.39	70	0.31	0.21

5. Für das System 51 mg (0.25 mMol) $C_5H_5Mn(CO)_3/22 \text{ ccm Cyclohexan}$, dem 3 ccm Aceton zugesetzt waren, wurde die CO-Abspaltung nach der schon beschriebenen Methode⁹⁾ bei der Wellenlänge $\lambda = 3660 \text{ \AA}$ bestimmt. Die experimentellen Werte sind in Tab. 3 angegeben. Extrapolation⁹⁾ von $\log \varphi$ gegen $\log (t + 1)$ auf $t = 0$ ergab $\varphi = 1.00 \pm 0.04$.

⁹⁾ W. STROHMEIER und D. VON HOBE, Chem. Ber. **94**, 761 [1961].