

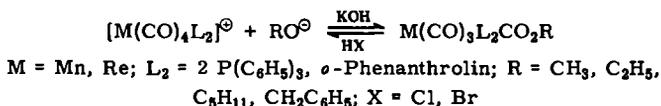
THOMAS KRUCK und MANFRED NOACK

Über kationische Kohlenoxidkomplexe, IV¹⁾Carboalkoxocarbonyle von Mangan und Rhenium²⁾

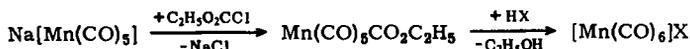
Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 30. Januar 1964)

Salze disubstituierter kationischer Kohlenoxidkomplexe von Mangan(I) und Rhenium (I) bilden mit Natrium- und Kaliumalkoholaten unpolare, luftbeständige Carboalkoxocarbonyle, die in benzolischer Lösung mit Halogenwasserstoffen die einfachen Halogenide der entsprechenden Carbonylkationen liefern:



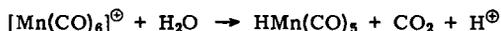
Ein Bildungsmechanismus für die diamagnetischen Carboalkoxomangan- und -rheniumcarbonyle wird vorgeschlagen, und auf Grund der IR-Spektren werden die Strukturverhältnisse dieser neuartigen Metallorganyle mit Metall-Kohlenstoff-σ-Bindung diskutiert. — Natrium-pentacarbonylmanganat reagiert mit Chlorameisensäure-äthylester unter Bildung des flüchtigen Carboäthoxopentacarbonylmangans, das von Halogenwasserstoffen in Carbonylkation und Alkohol gespalten wird:



Damit ergibt sich eine weitere Möglichkeit der drucklosen Darstellung kationischer Kohlenoxidkomplexe.

DIE BASENREAKTION HETEROGENER KATIONISCHER KOHLENOXIDKOMPLEXE

Hexacarbonyl-mangan(I)-Salze zersetzen sich bereits mit Luftfeuchtigkeit zu Mangancarbonylwasserstoff und Kohlendioxid³⁾ entsprechend



Im Gegensatz dazu sind die Salze der substituierten kationischen Kohlenoxidkomplexe {Mn(CO)₄[P(C₆H₅)₃]₂}[⊕], {Re(CO)₄[P(C₆H₅)₃]₂}[⊕] und [Re(CO)₄(C₁₂H₈N₂)][⊕] (C₁₂H₈N₂ = o-Phenanthrolin) gegenüber Wasser stabil^{1,4)}. Es war nun von Interesse, das Verhalten dieser heterogenen Komplexe gegenüber Alkalihydroxid in Lösung zu untersuchen.

Löst man {Mn(CO)₄[P(C₆H₅)₃]₂}[AlCl₄] in Methanol unter Zusatz von Kalilauge, so kristallisiert alsbald eine elfenbeinfarbene Carbonylverbindung. In der überschüssigen Kalilauge läßt sich — im Gegensatz zur analogen Reaktion mit ungeladenen Metallcarbonylen — kein Carbonat nachweisen. Zunächst könnte man vermuten, daß es sich

¹⁾ III. Mittell.: TH. KRUCK und M. HÖFLER, Chem. Ber. 96, 3035 [1963].

²⁾ 139. Mittell. über Metallcarbonyle von W. HIEBER und Mitarbb. — 138. Mittell.: W. HIEBER und A. ZEIDLER, Z. anorg. allg. Chem. 1964, im Druck.

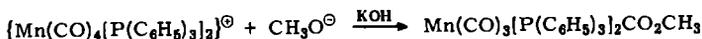
³⁾ W. HIEBER und TH. KRUCK, Z. Naturforsch. 16b, 709 [1961].

⁴⁾ TH. KRUCK und M. NOACK, Chem. Ber. 96, 3028 [1963].

bei der Verbindung um das salzartig gebaute Hydroxid $\{\text{Mn}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\}\text{OH}$ handelt. Hingegen spricht die Löslichkeit in unpolaren organischen Solventien — die Verbindung kann aus Benzol/Petroläther umkristallisiert werden — für einen *nicht salzartig gebauten Neutralkomplex*. Das IR-Spektrum der diamagnetischen Verbindung zeigt außer drei CO-Valenzschwingungsbanden im 5- μ -Gebiet eine scharfe Carbonylbande bei 6.2 μ , die sich der Gruppierung $\overset{\text{Mn}}{\text{RO}}\text{C}=\ddot{\text{O}}$ ⁵⁾ zuordnen läßt; OH-Banden treten jedoch nicht auf.

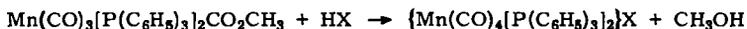
Diese Befunde lassen sich nur so erklären, daß *ein CO-Ligand* des heterogenen Carbonylkations vom Anion RO^\ominus in die CO_2R -Gruppe umgewandelt wird unter Bildung der unpolaren Komplexe $\text{Mn}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{CO}_2\text{R}$ (R = H oder CH_3). Während sich die beiden Carbonylverbindungen analytisch nicht unterscheiden lassen, kann nach mehrstündigem Behandeln des Neutralkomplexes mit verdünnten Mineral-säuren gaschromatographisch Methanol nachgewiesen werden.

Somit verläuft die Basenreaktion des $\{\text{Mn}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\}^\oplus$ -Kations in methanolischer Kalilauge unter Bildung von *Carbomethoxo-bis(triphenylphosphin)-tricarbonyl-mangan* gemäß



Mit äthanolischer Kalilauge erhält man die *Carboäthoxoverbindung*, mit Lösungen der Natriumalkoholate von Amyl- und Benzylalkohol in Gemischen des betreffenden Alkohols und Tetrahydrofurans (THF) die analog gebauten *Carbopentoxo-* und *Carbobenzoxoverbindungen* ($n\text{-C}_5\text{H}_{11}$ bzw. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ statt CH_3). Bei letzteren wird das Vorliegen der Carboalkoxoverbindung auch analytisch bestätigt.

Einen weiteren Beweis für die Entstehung der Carboalkoxocarbonyle liefert deren *Reaktionsweise mit Halogenwasserstoffen*. Leitet man in die benzolische Lösung der Carbomethoxoverbindung trockenen Chlor- oder Bromwasserstoff ein, so *spaltet die CO_2CH_3 -Gruppe in Kohlenoxid und Methanol auf*, und es fallen sofort quantitativ die farblosen, feinkristallinen Halogenide des Bis(triphenylphosphin)-tetracarbonyl-mangan(I)-Kations aus:



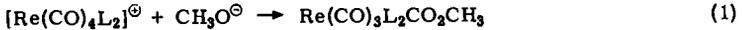
Mit einer benzolischen Lösung von Jod liefert die Carbomethoxoverbindung das rotbraune Perjodid $\{\text{Mn}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\}\text{J}\cdot\text{J}_2$.

Die Umsetzung der Carboalkoxocarbonyle mit Halogenwasserstoffen macht die Salze kationischer Kohlenoxidkomplexe in Form der Halogenide zugänglich. Dabei entstehen zunächst Salze, die 1 Mol Halogenwasserstoff pro Mol Carbonylkation gebunden enthalten, das durch mehrstündiges Erhitzen im Hochvakuum auf 50 bis 80° entfernt wird. Die reinen Halogenide der kationischen Kohlenoxidkomplexe sind im Hinblick auf Umsetzungsreaktionen — speziell mit Carbonylmetallaten — von präparativer Bedeutung⁶⁾, da Nebenreaktionen mit den komplexen Chloroanionen der bisher zugänglichen Salze ausgeschlossen sind.

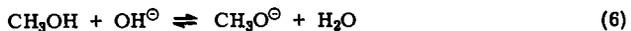
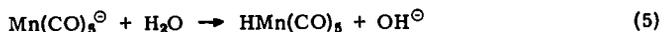
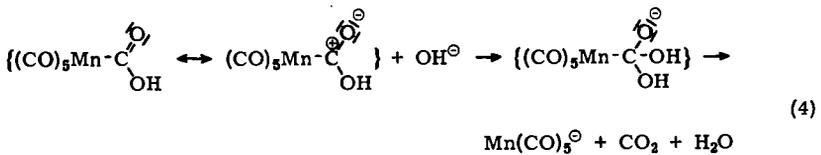
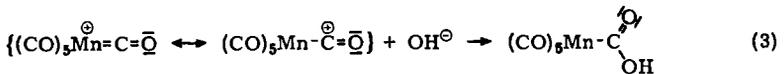
⁵⁾ W. HIEBER, W. BECK und H. TENGLER, Chem. Ber. 94, 862 [1961]; vgl. auch l. c.^{8, 9)}

⁶⁾ Über Reaktionsweisen kationischer Kohlenoxidkomplexe mit Carbonylmetallaten wird demnächst berichtet.

Im Hinblick auf die allgemeine Bedeutung der Basenreaktion kationischer Kohlenoxidkomplexe wurde auch die Reaktion der *besonders stabilen heterogenen Rhenium-carbonylkationen* $\{\text{Re}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\}^{\oplus}$ und $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)]^{\oplus}$ mit methanolischer Kalilauge untersucht. Man erhält in analoger Reaktion gemäß (1) das farblose *Carbomethoxo-bis(triphenylphosphin)-tricarbonyl-rhenium* und das orangegelbe *Carbomethoxo-o-phenanthrolin-tricarbonyl-rhenium*. Diese unpolaren Komplexe werden wie beim Mangan in benzolischer Lösung ($\text{L}_2 = 2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$) bzw. suspendiert in Benzol ($\text{L}_2 = \text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$) von trockenem Chlorwasserstoff in Methanol und die einfachen Chloride der betreffenden Carbonylkationen gespalten (2).



Die Entstehung der Carboalkoxocarbonyle bei der Basenreaktion heterogener kationischer Kohlenoxidkomplexe von Mangan und Rhenium klärt gleichzeitig den Mechanismus der Reaktion von $[\text{Mn}(\text{CO})_6]^{\oplus}$ mit Wasser. Offenbar besteht der erste Reaktionsschritt in einem *nucleophilen* Angriff des Hydroxylions am Kohlenstoffatom eines CO-Liganden gemäß (3). Ein weiterer nucleophiler Angriff erfolgt nach (4). Die Anionbase $\text{Mn}(\text{CO})_5^{\ominus}$ bildet dann mit Wasser Mangancarbonylwasserstoff⁷⁾ (5). Der nach Gleichung (3) intermediär gebildete unpolare Komplex $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{CO}_2\text{H}$ läßt sich somit bei der Basenreaktion des Hexacarbonylmangan(I)-Kations *nicht* fassen. Hingegen liefert die Umsetzung der *heterogenen* Carbonylkationen mit Alkoholaten das Produkt der ersten Reaktionsstufe in Form der *stabilen alkylierten* Verbindungen $\text{M}(\text{CO})_3\text{L}_2\text{CO}_2\text{R}$.



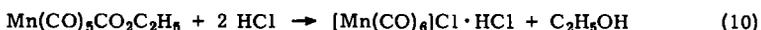
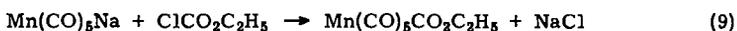
Bemerkenswerterweise bilden sich die Carbomethoxocarbonyle aus den Kationen $\{\text{M}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\}^{\oplus}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$) auch bei *Anwesenheit von Hydroxylionen*, die bekanntlich im Gleichgewicht (6) überwiegend vorhanden sind. Man muß daher für die erste Reaktions-

⁷⁾ W. HIEBER und G. WAGNER, Z. Naturforsch. 12b, 478 [1957].

stufe der Basenreaktion der heterogenen Carbonylkationen das Vorhandensein der Gleichgewichte (7) und (8) postulieren, wobei (7) vorwiegend links, (8) in geringerem Maße auf der linken Seite liegt. Außerdem wird die *Schwerlöslichkeit* der Carbomethoxocarbonyle in Methanol das Reaktionsgeschehen im Sinne ihrer Bildung beeinflussen, so daß trotz der geringen Alkoholatenkonzentration die Carbomethoxocarbonyle und nicht die Komplexe $M(CO)_3[P(C_6H_5)_3]_2CO_2H$ oder deren unmittelbare Folgeprodukte, die Carbonylwasserstoffe $HM(CO)_3[P(C_6H_5)_3]_2$ entstehen.

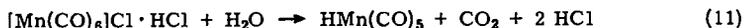
DARSTELLUNG VON CARBOÄTHOXOPENTACARBONYLMANGAN

Die Carboalkoxocarbonyle können als Derivate des Säurechlorids der Kohlensäurehalbester betrachtet werden. Die seit langem bekannte Synthese der Acylcarbonyle^{8,9)}, die auch als Metallcarbonylderivate organischer Säurechloride aufgefaßt werden können, gab Anlaß, eine analoge Synthese von Carboalkoxocarbonylen aus Carbonylmetallat und Chlorkohlensäureester zu versuchen. Tatsächlich läßt sich *Carboäthoxopentacarbonylmangan* erhalten, wenn man eine Lösung von $NaMn(CO)_5$ in THF mit überschüssigem, trockenem *Chlorameisensäure-äthylester* gemäß (9) umsetzt.



Mit trockenem Chlorwasserstoff liefert die in Benzol gelöste Verbindung nach (10) analog den substituierten Carboalkoxocarbonylen den kationischen Kohlenoxidkomplex.

Damit ergibt sich eine weitere Möglichkeit der Synthese des Hexacarbonylmangan(I)-Kations¹⁰⁾, die nicht zu Salzen mit komplexem Anion führt, sondern zum einfachen Chlorid. Im Gegensatz zu den Halogeniden der heterogenen Carbonylkationen läßt sich hier der Chlorwasserstoff *nicht* im Vakuum bei erhöhter Temperatur entfernen, da bei 50° unter CO-Entbindung rasche Zersetzung eintritt. $[Mn(CO)_6]Cl \cdot HCl$ ist das instabilste aller bisher bekannten Hexacarbonylmangan(I)-Salze. Bereits bei -20° gibt es unter Gelbfärbung Kohlenoxid ab, und an feuchter Luft verflüchtigt sich die Verbindung vollständig entsprechend (11).



EIGENSCHAFTEN UND STRUKTUR DER CARBOALKOXOCARBONYLE

Die Carboalkoxocarbonyle von Mangan und Rhenium schließen sich in ihren Eigenschaften weitgehend den vergleichbaren Acylcarbonylen an. So sind die *unsubstituierten* Verbindungen $M(CO)_5R$ ($R = CO_2C_2H_5$, COR') *flüchtige*, hellgelbe bis farblose Substanzen, die sich gut in organischen Solventien lösen und einen definierten Schmelzpunkt besitzen. Im Gegensatz zu den Decarbonylierungsreaktionen der Acylcarbonyle⁸⁾ wurde beim Erhitzen von $Mn(CO)_5CO_2C_2H_5$ über den Schmelzpunkt (59.5°) *keine* Decarboxylierung zum $C_2H_5Mn(CO)_5$ beobachtet. Die *substituierten*

8) R. D. CLOSSON, J. KOZIKOWSKY und T. H. COFFIELD, J. org. Chemistry **22**, 598 [1957].

9) W. HIEBER, G. FAULHABER und F. THEUBERT, Z. anorg. allg. Chem. **314**, 125 [1962].

10) E. O. FISCHER, K. FICHEL und K. ÖFELE, Chem. Ber. **95**, 249 [1962].

Carboalkoxocarbonyle $M(\text{CO})_3\text{L}_2\text{CO}_2\text{R}$ sind *nicht flüchtig* und zersetzen sich bei ca. 150° . Mit Ausnahme des in Benzol schwerlöslichen $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)\text{CO}_2\text{CH}_3$ lösen sie sich in Benzol, jedoch merklich schlechter als $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$. Im übrigen sind die Verbindungen in den gebräuchlichen organischen Solventien schwerlöslich, in gechlorten Kohlenwasserstoffen zersetzen sie sich. Alle Carboalkoxocarbonyle sind im kristallisierten Zustand *luftbeständig*, an Licht findet allmählich Zersetzung statt.

Bei 6 Liganden und auf Grund der magnetischen Messungen¹¹⁾, die den erwarteten *Diamagnetismus* der Verbindungen bestätigen (Tab. 1), kommt den Carboalkoxocarbonylen *oktaedrische* Konfiguration zu.

Tab. 1. Magnetisches Verhalten einiger Carboalkoxocarbonyle von Mangan und Rhenium und von $[\text{Mn}(\text{CO})_6]\text{Cl} \cdot \text{HCl}$

T [°K]	$\chi_g \cdot 10^6$	$\chi_{\text{Mol}} \cdot 10^6$
$\text{Mn}(\text{CO})_5\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$		
290	$-0.327 \pm 17\%$	-88
195	$-0.371 \pm 17\%$	-99
77	$-0.338 \pm 12\%$	-91
$\text{Mn}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$		
295	$-0.542 \pm 30\%$	-399
195	$-0.291 \pm 50\%$	-214
77	$-0.226 \pm 35\%$	-166
$\text{Re}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{CO}_2\text{CH}_3$		
292	$-0.538 \pm 18\%$	-460
195	$-0.602 \pm 12\%$	-514
77	$-0.817 \pm 15\%$	-698
$\text{Re}(\text{CO})_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)\text{CO}_2\text{CH}_3$		
295	$-0.356 \pm 50\%$	-181
195	$-0.245 \pm 45\%$	-125
77	$-0.342 \pm 30\%$	-174
$[\text{Mn}(\text{CO})_6]\text{Cl} \cdot \text{HCl}$		
295	$-0.455 \pm 16\%$	-134
195	$-0.494 \pm 16\%$	-146
77	$-0.504 \pm 20\%$	-148

Über die *Infrarotspektren*¹³⁾ (Tab. 2) der kationischen Kohlenoxidkomplexe von Mangan und Rhenium wurde bereits früher berichtet^{1,4)}. Im vorliegenden Fall dienten sie lediglich zur Identifizierung der Umsetzungsprodukte der Carboalkoxocarbonyle mit Halogenwasserstoff. Alle IR-Spektren der Carboalkoxocarbonyle zeigen *drei* Absorptionsbanden $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ im 5- μ -Gebiet, die endständigen CO-Gruppen zuzuordnen sind. Bei $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ steht diese Tatsache im Einklang mit der Punktgruppe C_{4v} ($2A_1 + E$). Ferner findet sich stets eine dem Carboalkoxoliganden zuzuordnende Bande $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ bei 6.1–6.2 μ . Eine Aussage über die *Stellung der Phosphinliganden* in den oktaedrisch konfigurierten Komplexen $\text{M}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{CO}_2\text{R}$ ist allein auf

11) Die Messungen der magnetischen Suszeptibilitäten wurden nach den früher beschriebenen Methoden¹²⁾ durchgeführt. In Tab. 1 sind χ_g in $[\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}]$ und χ_{Mol} in $[\text{cm}^3 \cdot \text{Mol}^{-1}]$ angegeben; die angeführten Fehlergrenzen beziehen sich lediglich auf den eigentlichen Meßfehler.

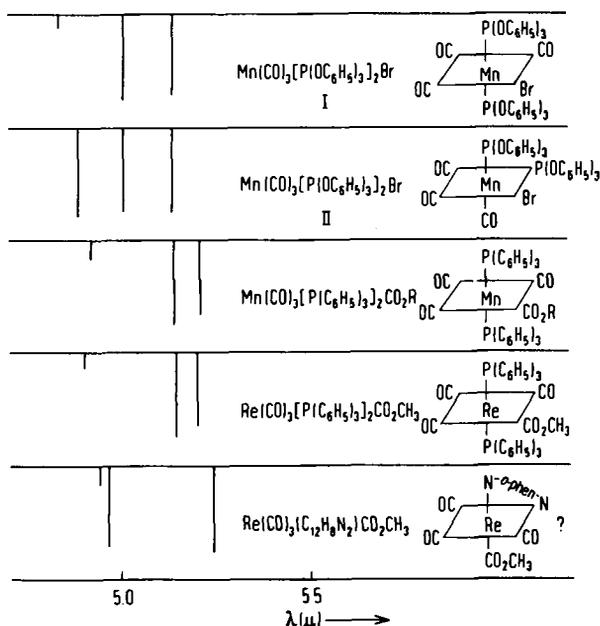
12) W. HIEBER und J. G. FLOSS, Z. anorg. allg. Chem. **291**, 314 [1957].

13) Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Spektralphotometer, Modell 21, mit LiF-Optik registriert.

Grund der Anzahl der $\nu_{\text{C=O}}$ nicht möglich, da für alle drei möglichen Isomeren drei CO-Banden erwartet werden müssen. Hingegen sollten die *Dipolmomente* von $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ und $\text{Mn}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ praktisch gleich sein, wenn in letzterem die Phosphinliganden in *trans*-Stellung zueinander stehen. Tatsächlich ergeben die Messungen für $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ $\mu_{\text{D}} = 1.70$ D und für $\text{Mn}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ $\mu_{\text{D}} = 1.62$ D. Die *trans*-Stellung der Phosphinliganden ist somit gesichert. Auf Grund der weitgehenden Übereinstimmung von Lage und Intensität der $\nu_{\text{C=O}}$ sämtlicher Verbindungen $\text{M}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{CO}_2\text{R}$ wird auch für diese Verbindungen eine analoge Struktur abgeleitet.

Hinsichtlich der Entstehung der Carboalkoxocarbonyle aus den kationischen Kohlenoxidkomplexen $\{\text{M}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\}^{\oplus}$ mit *trans*-Stellung der Phosphinliganden und ihrer Reaktion mit Halogenwasserstoffen, die zu eben diesen Carbonylkationen zurückführt, wäre ein Konfigurationswechsel auch wenig wahrscheinlich gewesen. Beachtung verdient außerdem ein Vergleich mit den IR-Spektren zweier Isomere von $\text{Mn}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_2\text{Br}$. Gerade das IR-Spektrum von I (s. Abbild.), dem eine *trans*-Stellung der Phosphitliganden zugeschrieben wird¹⁴⁾, zeigt eine große Ähnlichkeit mit den Spektren der diphosphinsubstituierten Carboalkoxocarbonyle.

Die Konfiguration von $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)\text{CO}_2\text{CH}_3$ läßt sich mit den bisherigen Ergebnissen nicht sicher auf eines der zwei möglichen Isomere (*cis-trans*, *all-cis*) festlegen. Jedoch spricht eine gewisse Wahrscheinlichkeit für eine Konfiguration gemäß der Abbild.



CO-Absorptionsbanden substituierter Carboalkoxocarbonyle und zweier Isomere von $\text{Mn}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_2\text{Br}$

¹⁴⁾ R. J. ANGELICI, F. BASOLO und A. J. POE, *Nature* [London] **195**, 993 [1962].

Tab. 2. Infrarot-Absorptionsfrequenzen von Halogeniden kationischer CO-Komplexe und von Carboalkoxocarbonylen

Substanz	$\nu_{-\text{C}\equiv\text{O}}$ [cm ⁻¹]	$\nu_{\text{C}=\bar{\text{O}}}$ [cm ⁻¹]	Zustand
[Mn(CO) ₆]Cl · HCl	2090 ss *)	—	fest in KBr
{Mn(CO) ₄ [P(C ₆ H ₅) ₃] ₂ }Cl	2003 ss	—	in THF (komp.)
{Mn(CO) ₄ [P(C ₆ H ₅) ₃] ₂ }Br	2002 ss	—	in THF (komp.)
{Mn(CO) ₄ [P(C ₆ H ₅) ₃] ₂ }J · J ₂	2004 ss	—	in THF (komp.)
{Re(CO) ₄ [P(C ₆ H ₅) ₃] ₂ }Cl	2060 ww	—	in Aceton
	2007 ss	—	(kompensiert)
[Re(CO) ₄ (C ₁₂ H ₈ N ₂)]Cl · HCl	2123 w	—	in Aceton
	2032 ss	—	(kompensiert)
	2010 m		
	1967 m		
Mn(CO) ₅ CO ₂ C ₂ H ₅	2128 m	1644 m	in Benzol
	2031 ss		(kompensiert)
	2012 sh		
	1953 w		
Mn(CO) ₃ [P(C ₆ H ₅) ₃] ₂ CO ₂ CH ₃	2033 w	1612 m	in Benzol
	1947 ss		(kompensiert)
	1920 ss		(NaCl-Optik)
Mn(CO) ₃ [P(C ₆ H ₅) ₃] ₂ CO ₂ C ₂ H ₅	2029 w	1606 m	in Benzol
	1939 ss		(kompensiert)
	1916 ss		
Mn(CO) ₃ [P(C ₆ H ₅) ₃] ₂ CO ₂ C ₅ H ₁₁	2032 w	1611 m	in Benzol
	1947 ss		(kompensiert)
	1920 m		
Mn(CO) ₃ [P(C ₆ H ₅) ₃] ₂ CO ₂ CH ₂ C ₆ H ₅	2032 m	1607 m	fest in KBr
	1942 ss		
	1930 ss		
Re(CO) ₃ [P(C ₆ H ₅) ₃] ₂ CO ₂ CH ₃	2038 w	1613 m	in Benzol
	1943 ss		(kompensiert)
	1920 ss		
Re(CO) ₃ (C ₁₂ H ₈ N ₂)CO ₂ CH ₃	2022 w	1621 m	in THF
	2012 ss		(kompensiert)
	1904 ss		

*) Intensitäten: ss = sehr stark, m = mittel, w = schwach, ww = sehr schwach, sh = Schulter.

Die salzartige Struktur der Halogenide kationischer Kohlenoxidkomplexe wird durch Messungen der *molaren Leitfähigkeit*¹⁵⁾ sichergestellt. Sie ist von gleicher Größenordnung wie die der entsprechenden Salze mit komplexem Chloroanion^{1,4)}. Die geringe Leitfähigkeit von [Mn(CO)₆]Cl · HCl ist wahrscheinlich auf die Zersetzlichkeit der Verbindung zurückzuführen (Tab. 3).

Tab. 3. Molare Leitfähigkeiten von Halogeniden kationischer Kohlenoxidkomplexe

Substanz	ν [l · Mol ⁻¹]	κ [Ω ⁻¹ · cm ⁻¹]	μ [Ω ⁻¹ · cm ² · Mol ⁻¹]
[Mn(CO) ₆]Cl · HCl	106	34.6 · 10 ⁻⁵	36.7
{Mn(CO) ₄ [P(C ₆ H ₅) ₃] ₂ }Cl	267	58.1 · 10 ⁻⁵	155
{Mn(CO) ₄ [P(C ₆ H ₅) ₃] ₂ }Br	1117	14.5 · 10 ⁻⁵	164
{Mn(CO) ₄ [P(C ₆ H ₅) ₃] ₂ }J · J ₂	3785	4.4 · 10 ⁻⁵	167
{Re(CO) ₄ [P(C ₆ H ₅) ₃] ₂ }Cl	1800	6.7 · 10 ⁻⁵	121
[Re(CO) ₄ (C ₁₂ H ₈ N ₂)]Cl · HCl	561	35.0 · 10 ⁻⁵	196

¹⁵⁾ Die Messungen wurden in einem graduierten Gefäß mit Platinelektroden bei 20° und 3000 Hz ausgeführt.

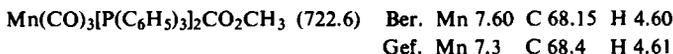
Herrn Professor Dr. Dr. h.c. W. HIEBER sind wir für das fördernde Interesse sowie die Unterstützung durch Institutsmittel zu besonderem Dank verpflichtet. Ebenso danken wir Herrn Privatdozent Dr. W. BECK für Aufnahme und Diskussion der IR-Spektren.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Versuche wurden unter sorgfältigem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in Rein-*ststoff* ausgeführt, auch die verwendeten, gründlich getrockneten Lösungsmittel waren N_2 -gesättigt. Lediglich die Basenreaktion der substituierten kationischen CO-Komplexe verläuft auch in handelsüblichem Methanol bzw. Äthanol zu Carboalkoxocarbonylen.

Carbomethoxo-bis(triphenylphosphin)-tricarboxyl-mangan

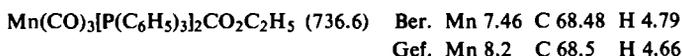
0.37 g (0.43 mMol) $\{Mn(CO)_4[P(C_6H_5)_3]_2\} [AlCl_4]$ werden in 25 ccm *Methanol* gelöst und mit einer Lösung von 0.19 g (3.40 mMol) *KOH* in 15 ccm *Methanol* vereinigt. Innerhalb weniger Min. kristallisiert das elfenbeinfarbene *Carboalkoxocarbonyl* mit ca. 80% Ausb. Zur Reinigung wird auf der Fritte (G 3) gründlich mit *Methanol* und Äther gewaschen, aus *Benzol*/*Petroläther* umkristallisiert und i. Hochvak. getrocknet.



Zum *Nachweis der CO₂CH₃-Gruppe* werden 0.10 g der Verbindung einige Stdn. mit 5 ccm verd. *Schwefelsäure* behandelt und anschließend gebildetes *Methanol* und überschüss. Wasser i. Hochvak. in ein mit flüssiger Luft gekühltes Schlenk-Rohr kondensiert. Die Trennung des *Methanol*/*Wasser*-Gemisches erfolgte gaschromatographisch bei 48° (*Perkin-Elmer* Modell E 116, 2-m-Säule, aktive stationäre Phase Tetraäthylenglykol-dimethyläther, Trägergas Helium).

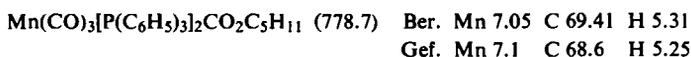
Carboäthoxo-bis(triphenylphosphin)-tricarboxyl-mangan

Ca. 0.25 g (0.29 mMol) $\{Mn(CO)_4[P(C_6H_5)_3]_2\} [AlCl_4]$ werden in 20 ccm *Äthanol* gelöst und mit 0.10 g (1.8 mMol) *KOH* in 10 ccm *Äthanol* versetzt. Der hellgelbe, kristalline Niederschlag wird abfiltriert (G 3), in *Benzol* gelöst, durch Zusatz von *Petroläther* ausgefällt und i. Hochvak. getrocknet. Rohausb. 90%.



Carbopentoxo-bis(triphenylphosphin)-tricarboxyl-mangan

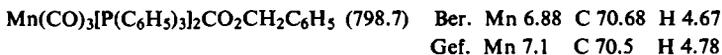
0.6 g (0.9 mMol) $\{Mn(CO)_4[P(C_6H_5)_3]_2\} Cl$ werden in 30 ccm *THF* suspendiert und mit der äquiv. Menge einer Lösung von *Kalium-amylat* in 10 ccm *Amylalkohol* vereinigt. Dabei färbt sich die Suspension unter Auflösung des Chlorides gelb, und nach einigen Min. fällt flockiges *KCl* aus. Man filtriert (G 4) und zieht das Lösungsmittel bis zur Trockne ab. Anschließend nimmt man in *Benzol* auf, filtriert vom nicht umgesetzten Ausgangsmaterial, engt auf ca. 50 ccm ein und versetzt mit *Petroläther*. Nach einigen Stdn. kristallisiert die Verbindung in strahlig verwachsenen Nadelchen.



Carbobenzoxo-bis(triphenylphosphin)-tricarboxyl-mangan

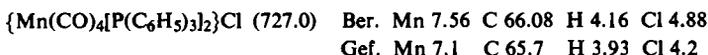
0.15 g (0.57 mMol) $\{Mn(CO)_4[P(C_6H_5)_3]_2\} [AlCl_4]$ in 20 ccm *THF* werden mit der äquiv. Menge (2.3 mMol) $C_6H_5CH_2ONa$ in *Benzylalkohol* versetzt. Nach Zugabe von reichlich

Äther zu der nunmehr gelben Lösung fällt feines farbloses NaCl aus. Bei längerem Kühlen auf -15° kristallisiert das *Carboalkoxocarbonyl* in schönen, strahlig verwachsenen Kristallen. Man saugt durch eine für das feinkörnige NaCl durchlässige G3-Fritte ab, wäscht gründlich mit Äther und trocknet i. Hochvak.



Bis(triphenylphosphin)-tetracarbonyl-mangan(1)-chlorid

Aus 0.50 g (0.58 mMol) $\{\text{Mn}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\}[\text{AlCl}_4]$ und 0.26 g (4.56 mMol) KOH stellt man in 60 ccm Methanol, wie oben beschrieben, die *Carbomethoxoverbindung* dar. Nach gründlichem Waschen mit Methanol löst man diese in der ausreichenden Menge Benzol, filtriert (G 4) und leitet trockenen Chlorwasserstoff in das Filtrat. Dabei fällt das Chlorid in feinen, farblosen Nadelchen, die abfiltriert und sorgfältig mit Benzol und Äther gewaschen werden. Zur Entfernung von Kristall-HCl erwärmt man i. Hochvak. einige Stdn. auf 80° . Ausb. ca. 90% (bez. auf die Carbomethoxoverbindung).



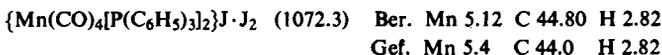
Bis(triphenylphosphin)-tetracarbonyl-mangan(1)-bromid

In eine Lösung von 0.33 g (0.45 mMol) $\text{Mn}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ in 60 ccm Benzol leitet man 10 Min. langsam trockenen Bromwasserstoff. Die feinen, farblosen Nadelchen saugt man ab, wäscht wiederholt mit Benzol und Äther und trocknet schließlich einige Stdn. bei 50° i. Hochvak. Ausb. 87%.



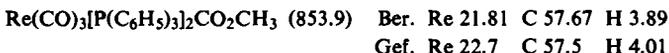
Bis(triphenylphosphin)-tetracarbonyl-mangan(1)-perjodid

Ca. 0.30 g (0.41 mMol) $\text{Mn}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ werden in der ausreichenden Menge Benzol gelöst und mit einer konz. benzol. Lösung von 0.20 g (0.77 mMol) Jod versetzt. Als bald kristallisieren feine, rotbraune Nadelchen des *Perjodids*, die abgesaugt und mit Petroläther gewaschen werden. Nach dem Trocknen i. Hochvak. ist das Salz analysenrein. Ausb. ca. 45%.



Carbomethoxo-bis(triphenylphosphin)-tricarbonyl-rhenium

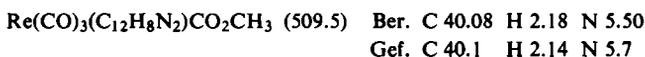
0.82 g (0.41 mMol) $\{\text{Re}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\}[\text{Zn}_2\text{Cl}_6]$ in 30 ccm Methanol werden mit einer Lösung von 0.18 g Kalium (entspr. 4.6 mMol KOCH₃) in 30 ccm Methanol vereinigt. Dabei kristallisiert sofort die vollkommen farblose *Carbomethoxoverbindung*. Man filtriert, wäscht gründlich mit Methanol und Äther und kristallisiert aus Benzol/Petroläther um. Ausb. 80%.



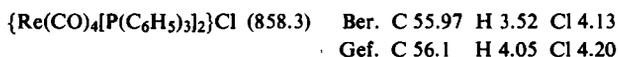
Carbomethoxo-o-phenanthrolin-tricarbonyl-rhenium

Man löst ca. 0.4 g (0.3 mMol) $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)]_2[\text{Zn}_2\text{Cl}_6] \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ in 30 ccm Methanol und gibt 10 ccm methanol. 0.1 m KOCH₃ hinzu. Dabei wird die Lösung tiefgelb, und nach wenigen Min. kristallisieren die strahlig verwachsenen, orangegelben Nadelchen der *Carbomethoxoverbindung*. Man kühlt einige Stdn., filtriert (G 3) und wäscht mit reichlich

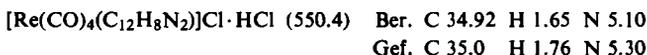
Methanol und Äther. Nach dem Trocknen i. Hochvak. ist die Substanz analysenrein. Ausb. ca. 70%.



Bis(triphenylphosphin)-tetracarbonyl-rhenium(I)-chlorid: In eine Lösung von 0.18 g (0.21 mMol) $\text{Re}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ in 40 ccm Benzol leitet man einige Min. langsam trockenen *Chlorwasserstoff*. Dabei kristallisiert das *Chlorid* in feinsten, farblosen Nadelchen, die sorgfältig mit Benzol und Äther gewaschen werden. Zur Entfernung von Kristall-HCl erhitzt man einige Stdn. i. Hochvak. auf 50°. Ausb. 90%.



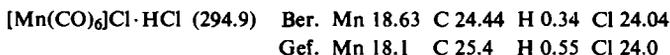
o-Phenanthrolin-tetracarbonyl-rhenium(I)-chlorid-hydrochlorid: Man suspendiert 0.16 g (0.32 mMol) $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)\text{CO}_2\text{CH}_3$ in 20 ccm Benzol und leitet so lange einen schwachen, trockenen *Chlorwasserstoff*-Strom ein, bis sich die orangegelben Kristalle der Carbo-methoxoverbindung in das hellgelbe *Hydrochlorid* umgewandelt haben. Nun wird abgefritten (G 3), sorgfältig mit Benzol und Äther gewaschen und kurz i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 93%.



Carboäthoxopentacarbonylmangan: Ca. 2 g $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ werden mit *Natriumamalgame* in THF reduziert⁷⁾, und die erhaltene Lösung von *Natrium-pentacarbonylmanganat(-I)* wird nach dem Abfritten (G 4) i. Vak. auf wenige ccm eingeengt. Anschließend versetzt man mit je 10 ccm Äther und *Chlorameisensäure-äthylester*. Nach einigen Stdn. wird das Lösungsmittel und überschüss. Chlorameisensäureester i. Vak. in eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle kondensiert und die im Rückstand enthaltene Carboäthoxoverbindung i. Hochvak. bei 25° sublimiert. Zur Vermeidung von Verlusten wird der Kühler der Sublimationsapparatur auf -20° gehalten. Durch wiederholtes Behandeln des Sublimationsrückstandes mit Chlorameisensäure-äthylester und erneute Sublimation gewinnt man weiteres *Carboäthoxopentacarbonylmangan*. Zur Reinigung wird wiederholt bei 25° sublimiert. Ausb. ca. 43%, Schmp. 59.5°. In Aceton zeigt die Verbindung *keine* Leitfähigkeit.



Hexacarbonyl-mangan(I)-chlorid-hydrochlorid: 0.14 g (0.52 mMol) $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ löst man in 15 ccm Benzol und leitet wenige Min. trockenen *Chlorwasserstoff* in die Lösung. Dabei fällt sofort das farblose, feinkristalline Salz aus. Man filtriert (G 4), wäscht sorgfältig mit Benzol und Äther und trocknet i. Hochvak. Ausb. 84%.



Bestimmung der Dipolmomente

Das Dipolmoment von $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ bzw. $\text{Mn}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ wurde aus Messungen der Dielektrizitätskonstante ϵ , der Dichte ρ und des Brechungsindex n_D verdünnter Lösungen bei 20° bestimmt. Dabei wurde das Dipolmeter DM 01 von SLEVOGT und die früher beschriebene Meßanordnung verwendet¹⁶⁾. Als Lösungsmittel diente sorgfältig gereinigtes Benzol; zur extremen Wasserbefreiung wurde die Umlaufapparatur nach R. MECKE und K. ROSSWOG¹⁷⁾ benützt. Die Meßergebnisse werteten wir nach LE FÈVRE und VINE¹⁸⁾ aus.

¹⁶⁾ E. WEISS, Z. anorg. allg. Chem. **287**, 223 [1956].

¹⁷⁾ Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **60**, 47 [1956].

¹⁸⁾ J. CZEKALLA, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **60**, 47 [1956].

Tab. 4. Meßwerte für die Bestimmung der Dipolmomente.

Es bedeuten: $\Delta\epsilon_{12}$, $\Delta\rho_{12}$ und $\Delta_D n_{12}^2$ die Änderungen von DK , Dichte und n_D^2 der Lösung gegenüber den entsprechenden Werten des reinen Lösungsmittels; w_2 = Gewichtsbruch

w_2	$\text{Mn}(\text{CO})_5\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$		
	$\Delta\epsilon_{12}$	$\Delta\rho_{12}$	$\Delta_D n_{12}^2$
0.00224	0.0027 ₆	0.0004 ₁	0.0002 ₉
0.00470	0.0057 ₉	0.0012 ₅	0.0009 ₂
0.00753	0.0105 ₀	0.0021 ₇	0.0015 ₀
0.01393	0.0139 ₃	0.0027 ₀	0.0018 ₁

$\alpha_\epsilon = 1.37 \pm 0.04$; $\beta = 0.27_3 \pm 0.01$; $\alpha_{nD} = 0.18_4 \pm 0.01$;
 $P_{2\infty} = 131.4 \pm 3.1 \text{ cm}^3$; ${}_D P_B = 71.2 \pm 1.6 \text{ cm}^3$;
 $\mu_D = 1.70 \pm 0.07 \text{ D}$

w_2	$\text{Mn}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$		
	$\Delta\epsilon_{12}$	$\Delta\rho_{12}$	$\Delta_D n_{12}^2$
0.00587	0.0063 ₉	0.0020	0.0048
0.00885	0.0094 ₂	0.0025	0.0054

$\alpha_\epsilon = 1.07 \pm 0.01$; $\beta = 0.30 \pm 0.02$; $\alpha_{nD} = 0.68 \pm 0.1$;
 $P_{2\infty} = 312.1 \pm 7 \text{ cm}^3$; ${}_D P_B = 257.2 \pm 7 \text{ cm}^3$;
 $\mu_D = 1.62 \pm 0.2 \text{ D}$

Die Steigungen der DK -, Dichte- und n^2 -Konzentrationskurven (α_ϵ , β und α_{nD}) wurden graphisch ermittelt. Das Dipolmoment wurde ohne Berücksichtigung der Atompolarisation berechnet (μ_D).