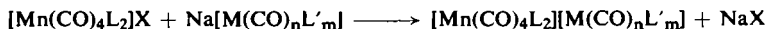


## THOMAS KRUCK und MATHIAS HÖFLER

Über kationische Kohlenoxidkomplexe, V<sup>1)</sup>**Reaktionsweisen von Mangan(I)-Kohlenoxidkomplexen  
mit Carbonylmetallaten<sup>2)</sup>**Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen  
Hochschule München

(Eingegangen am 2. April 1964)

Mangan(I)-Kohlenoxidkomplexe bilden mit Carbonylmetallaten z. T. recht beständige „Carbonylsalze“ entsprechend den Umsetzungen



(L = CO, P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, 1/2 o-Phenanthrolin; M = V, Mn, Fe, Co; L' = CO, NO, P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>). — In einigen Fällen findet im System Carbonylkation/Carbonylmetallat Redoxreaktion zu zweikernigen Carbonylen, speziell zu gemischten Mangan-kobalt-carbonylen wie (CO)<sub>5</sub>MnCo(CO)<sub>4</sub> und (C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>)(CO)<sub>3</sub>MnCo(CO)<sub>4</sub> statt. Das heterogene Anion [Co(CO)<sub>3</sub>P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sup>⊖</sup> tauscht in Lösung bei Anwesenheit von Mangan(I)-Kohlenoxidkomplexen den Phosphinliganden gegen Kohlenoxid aus. — IR-Spektren und Struktur der Verbindungen werden diskutiert.

Bereits früher<sup>3,4)</sup> wurde die Fällbarkeit homogener und heterogener Carbonylkationen von Mangan(I) und Rhenium(I) mit großvolumigen Anionen wie Reineckat und Tetraphenylborat festgestellt. Besonderes Interesse verdient die Beobachtung, daß in wäßriger Lösung das *Hexacarbonylrhenium(I)-Kation mit Carbonylmetallaten* schwerlösliche, *stabile Salze* liefert<sup>3)</sup>. Damit gelang in gezielter Synthese die Darstellung eines aus einem Carbonylkation und einem Carbonylmetallat bestehenden Salzes, im folgenden als „*Carbonylsalz*“ bezeichnet. Dieser Salztyp wurde erstmals bei der Einwirkung von Triphenylphosphin auf Dikobaltoctacarbonyl<sup>5)</sup> beobachtet.



Nachdem in letzter Zeit durch neue Bildungsweisen eine Reihe homogener und heterogener Carbonylkationen von Mangan(I) und Rhenium(I) zugänglich wurden, wird nun die Darstellung verschiedenster Carbonylsalze durch doppelte Umsetzung

<sup>1)</sup> IV. Mitteil.: TH. KRUCK und M. NOACK, Chem. Ber. **97**, 1693 [1964].

<sup>2)</sup> 140. Mitteil. über Metallcarbonyle von W. HIEBER und Mitarbb. — 139. Mitteil.: vgl. Anm.<sup>1)</sup>.

<sup>3)</sup> W. HIEBER und TH. KRUCK, Z. Naturforsch. **16b**, 709 [1961].

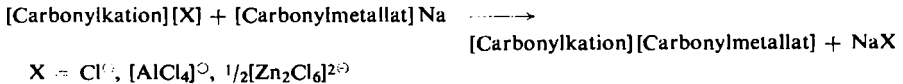
<sup>4)</sup> TH. KRUCK, M. NOACK und M. HÖFLER, Chem. Ber. **96**, 3028, 3035 [1963].

<sup>5)</sup> W. HIEBER und W. FREYER, Chem. Ber. **91**, 1230 [1958], und die dort zit. Lit.

der kationischen Kohlenoxidkomplexe  $[\text{Mn}(\text{CO})_{6-n}\text{L}_n]^\oplus$  ( $n = 0, 1$  oder  $2$ ;  $\text{L} = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ,  $\text{L}_2 = o$ -Phenanthrolin,  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$ ) mit den Carbonylmetallaten  $[\text{V}(\text{CO})_6]^\ominus$ ,  $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^\ominus$ ,  $[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{NO}]^\ominus$ ,  $[\text{Co}(\text{CO})_4]^\ominus$  und  $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^\ominus$  versucht. Hierbei lassen sich *drei Reaktionstypen* unterscheiden, nämlich Salzbildung, Redoxreaktion und Bildung gemischter Carbonyle sowie Salzbildung mit Ligandenaustausch im Anion.

#### 1. SALZBILDUNG

Die Darstellung der Carbonylsalze beruht auf dem allgemeinen Reaktionsprinzip:



Dazu werden die Lösungen der Reaktionspartner in Tetrahydrofuran (THF) bzw. Aceton vereinigt, wobei als schwerlösliche Komponente NaX ausfällt und abfiltriert wird. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels erhält man die kristallinen, meist hellgelben Carbonylsalze (Tab. 1). Sie sind leicht löslich in polaren organischen Solventien wie THF und Aceton, unlöslich in unpolaren. Unter Stickstoff sind sie monatelang haltbar, an trockener Luft findet nur allmähliche Zersetzung statt. Mit Ausnahme von  $[\text{Mn}(\text{CO})_6][\text{V}(\text{CO})_6]$  sind die Carbonylsalze des  $[\text{Mn}(\text{CO})_6]^\oplus$ -Kations *in Lösung* bei Raumtemperatur nicht beständig, zu ihrer Darstellung muß deshalb bei  $-20^\circ$  gearbeitet werden. Carbonylsalze, die  $[\text{Mn}(\text{CO})_6]^\oplus$  bzw.  $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^\oplus$  enthalten, können zur Entfernung des wasserlöslichen  $\text{Na}[\text{AlCl}_4]$  *nicht* aus Wasser umkristallisiert werden, da beide Ionen im wäßrigen System Mangancarbonylwasserstoff bilden. Analysereine Carbonylsalze mit dem  $[\text{Mn}(\text{CO})_6]^\oplus$ -Kation erhält man deshalb nur bei Verwendung der einfachen, reinen Chloride dieses Kations. Dieselben sind präparativ stets *vorteilhafter*, da Nebenreaktionen der Carbonylmetallate mit den komplexen Chloroanionen der bisher zugänglichen Carbonylkationen ausgeschlossen sind<sup>1)</sup>. Die *salzartige Struktur* der Verbindungen wurde durch Messung der Leitfähigkeit und durch ihr IR-Spektrum sichergestellt.

Bei den CO-Druckreaktionen der Carbonylhalogenide mit Halogenacceptoren wie  $\text{AlCl}_3$  und  $\text{FeCl}_3$  entstehen die Tetrachloro-aluminate bzw. -ferrate der Carbonylkationen. Lediglich die *Spaltung der Carboalkoxocarbonyle*<sup>1)</sup> mit Halogenwasserstoffen führt zu den einfachen Halogeniden homogener und heterogener kationischer Kohlenoxidkomplexe. Als besonders vorteilhaft für die Darstellung der Chloride von  $[\text{M}(\text{CO})_6]^\oplus$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$ ) erwies sich nun ein der Extraktion von  $\text{FeCl}_3$  mit ätherischer HCl analoges Verfahren. Leitet man in die gesättigte Lösung der gelben Tetrachloroferrate in THF trockenen Chlorwasserstoff ein, so scheiden sich alsbald die farblosen, kristallinen und bereits analysereinen *Chloride* ab und das Tetrachloroferrat bleibt als Ätherat in Lösung:



Die Verbindungen enthalten stets 1 Mol. Chlorwasserstoff pro Mol. Kation, das selbst beim Erwärmen im Hochvakuum *nicht* ohne Zersetzung zum Carbonylhalogenid entfernt werden kann. Doch beschränkt sich dieses Verfahren auf die Darstellung der Chloride der *homogenen* Carbonylkationen; solche mit heterogenem Kation fallen infolge ihrer größeren Löslichkeit in polaren organischen Solventien nicht aus.

Tab. 1. Reaktionsweisen von Mangan(I)-Kohlenoxidkomplexen mit Carbonylmatalaten

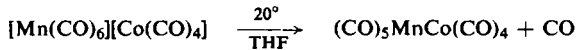
Anion / Kation	$IV(CO)_6]^\ominus$	$[Mn(CO)_5]^\ominus$	$[Fe(CO)_2NO]^\ominus$	$[Co(CO)_4]^\ominus$	$[Co(CO)_3P(C_6H_5)_3]^\ominus$
$[Mn(CO)_6]^\ominus$	Carbonylsalz	Carbonylsalz nicht faßbar Redoxreaktion $\rightarrow Mn_2(CO)_{10}$	Carbonylsalz Redoxreaktion $\rightarrow$ $Mn_2(CO)_{10} +$ $Fe(CO)_2(NO)_2$	Carbonylsalz Redoxreaktion $\rightarrow$ $(CO)_5MnCo(CO)_4$	nicht untersucht
$[Mn(CO)_5P(C_6H_5)_3]^\ominus$	Carbonylsalz	Carbonylsalz nicht faßbar Redoxreaktion	Carbonylsalz	Carbonylsalz	Salzbildung mit Ligandenaustausch $\rightarrow$ $[Mn(CO)_5P(C_6H_5)_3]-$ $[Co(CO)_4]$
$[Mn(CO)_4(P(C_6H_5)_3)_2]^\ominus$	Carbonylsalz	Carbonylsalz	Carbonylsalz	Carbonylsalz	Salzbildung mit Ligandenaustausch $\rightarrow$ $[Mn(CO)_4(P(C_6H_5)_3)_2]-$ $[Co(CO)_4]$
$[Mn(CO)_4(C_{12}H_8N_2)]^\ominus$	nicht untersucht	Carbonylsalz nicht faßbar Redoxreaktion $\rightarrow$ $(C_{12}H_8N_2)(CO)_3Mn-$ $Mn(CO)_5$	nicht untersucht	Carbonylsalz Redoxreaktion $\rightarrow$ $(C_{12}H_8N_2)(CO)_3Mn-$ $Co(CO)_4$	nicht untersucht

## 2. REDOXREAKTION UND BILDUNG GEMISCHTER CARBONYLE

(vgl. hierzu Tab. 1)

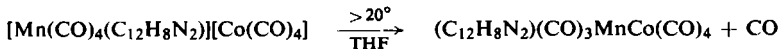
Charakteristisch für die oft recht stabilen Carbonylsalze ist das Vorliegen der Metalle in anomalen, extremen Oxydationsstufen im Kation wie im Anion. Obwohl sich die Redoxpotentiale von Carbonylkation und Carbonylmetallat beträchtlich unterscheiden, zeichnen sich einige Carbonylsalze auch durch beachtliche *thermische Stabilität* aus. In anderen Fällen wiederum (Tab. 1) konnte ein Carbonylsalz nicht bzw. nur bei tiefen Temperaturen gefaßt werden, da in Lösung — insbesondere beim Erwärmen — augenblicklich *Redoxreaktion unter CO-Entbindung* eintritt.

Die gelbe, bei 0° wochenlang haltbare Lösung von *Hexacarbonylmangan(I)-tetracarbonylkobaltat(-I)* wird beim Erwärmen auf Raumtemperatur unter lebhafter CO-Entwicklung intensiv rot. Nach dem Abziehen des THF sublimiert aus dem Rückstand bei 30° im Hochvakuum eine rotbraune Verbindung, die als *Mangan-kobalt-eneacarbonyl* identifiziert wurde:



Auch beim trockenen Erhitzen von  $[\text{Mn}(\text{CO})_6][\text{Co}(\text{CO})_4]$  im Hochvakuum auf 30–40° bildet sich neben CO-freien Zersetzungsprodukten das gemischte Mangan-kobaltcarbonyl, das bereits auch bei der Umsetzung von Mangancarbonylchlorid mit Natriumcarbonylkobaltat erhalten wurde<sup>6)</sup>. Die bei der Redoxreaktion gebildeten Radikale  $\text{Mn}(\text{CO})_5$  und  $\text{Co}(\text{CO})_4$  vereinigen sich somit glatt zum gemischten Enneacarbonyl, während die Bildung von  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  und  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  ausbleibt.

*o-Phenanthrolin-tetracarbonyl-mangan(I)-tetracarbonylkobaltat(-I)* ist in THF-Lösung bis etwa 20° beständig. Beim schwachen Erwärmen oder auch schon beim Abziehen des Lösungsmittels tritt — insbesondere bei Gegenwart eines  $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ -Überschusses — Redoxreaktion unter Bildung des tiefroten *o-phenanthrolin-substituierten Mangankobaltcarbonyls* ein:



Die Verbindung gleicht in ihren Eigenschaften weitgehend dem *o-phenanthrolin-substituierten Mangancarbonyl*<sup>7)</sup>. Während jedoch letzteres bereits bei der Einstrahlung sichtbaren Lichts in  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  und  $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)]_2$  gespalten wird, sind die *Lösungen* von  $(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{CO})_3\text{MnCo}(\text{CO})_4$  bei Raumtemperatur völlig lichtbeständig. Im Festzustand jedoch zersetzt sich die Verbindung beim Belichten oberhalb von 100° unter Graufärbung.

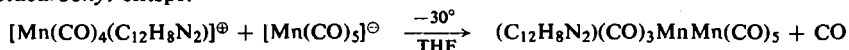
Beim Erhitzen von  $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3][\text{Co}(\text{CO})_4]$  und  $[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2[\text{Co}(\text{CO})_4]$  im festen Zustand und in Lösung konnte *keine Redoxreaktion unter Bildung phosphinsubstituierter Mangankobaltcarbonyle* beobachtet werden. Die Existenz solcher zweikerniger Verbindungen ist insofern problematisch, als  $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  bereits als Radikal beständig ist. Auch bei Umsetzungen phosphinsubstituierter Mangancarbonylhalogenide mit Natriumcarbonylkobaltat entstehen keine phosphinsubstituierten Mangankobaltcarbonyle<sup>8)</sup>.

6) K. K. JOSHI und P. L. PAUSON, Z. Naturforsch. **17b**, 565 [1962], und die dort zit. Lit.

7) W. HIEBER und W. SCHROPP, Z. Naturforsch. **15b**, 271 [1960].

8) W. HIEBER und J. MUSCHI, unveröffentlicht.

Dagegen bildet das *o*-phenanthrolin-substituierte Carbonylkation von Mangan(I) mit Pentacarbonylmanganat(–I) in THF-Lösung bereits bei  $-30^\circ$  unter lebhafter CO-Entbindung und intensiver Rotfärbung das bekannte<sup>7)</sup> *o*-Phenanthrolin-dimangan-octacarbonyl entspr.

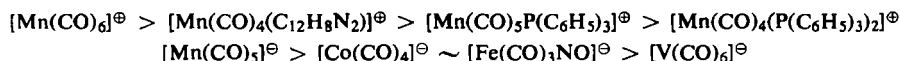


Die Verbindung wurde durch ihr IR-Spektrum, ihre Löslichkeit und die erwähnte Photoreaktion identifiziert. Durch diesen Reaktionsverlauf wird somit weiterhin gezeigt, daß das *o*-Phenanthrolin zwei CO-Liganden an demselben Manganatom ersetzt.

Bei der Umsetzung von  $[\text{Mn}(\text{CO})_6]^\oplus$  mit  $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^\ominus$  ist selbst bei  $-80^\circ$  kein Carbonylsalz faßbar, vielmehr entsteht in sofortiger Redoxreaktion Mangancarbonyl. Auch im System  $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^\oplus/[\text{Mn}(\text{CO})_5]^\ominus$  findet in THF bei  $-80^\circ$  augenblicklich Redoxreaktion statt, jedoch konnten keine definierten Produkte isoliert werden. Es ergaben sich sogar Anhaltspunkte für eine Reaktion des  $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^\ominus$  mit dem Tetrachloroaluminat des Kations.

Während kristallines  $[\text{Mn}(\text{CO})_6][\text{Fe}(\text{CO})_3\text{NO}]$  bei Raumtemperatur beständig ist, zersetzt es sich in THF-Lösung bei  $20^\circ$  unter Bildung von  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ ,  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$  und einer gelben, in THF löslichen Substanz, die Fe, Mn und CO enthält. Die sehr stabilen Carbonylsalze mit den Kationen  $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^\oplus$  und  $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2]^\oplus$  gehen keine Redoxreaktionen ein, die zu definierten Produkten führen; oberhalb von  $100^\circ$  tritt lediglich Zersetzung ein.

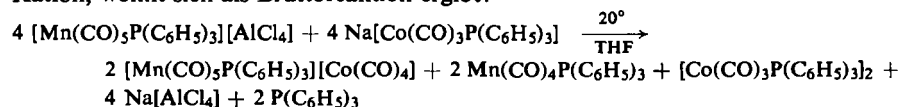
Aufgrund der abgestuften Beständigkeit der Carbonylsalze und aus dem reaktiven Verhalten der Carbonylkationen und Carbonylmetallate gegeneinander lassen sich nunmehr die beiden folgenden Reihen mit abnehmendem Oxydations- bzw. Reduktionspotential aufstellen:



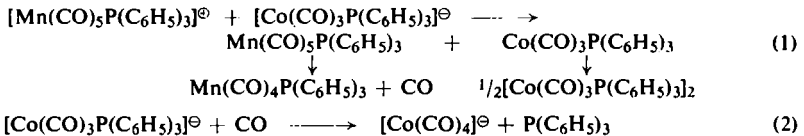
Die in Tab. 1 zusammengefaßten Ergebnisse der Reaktionsweisen von Mangan(I)-Kohlenoxidkomplexen mit Carbonylmetallaten geben diese Abstufung anschaulich wieder.

### 3. SALZBILDUNG MIT LIGANDENAUSTAUSCH IM ANION

Die Umsetzung von  $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^\oplus$  mit dem phosphinsubstituierten Carbonylkobaltat  $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^\ominus$  liefert statt des erwarteten Carbonylsalzes  $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3][\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$  das Salz mit dem homogenen Carbonylkobaltat  $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3][\text{Co}(\text{CO})_4]$ , wie es auch durch direkte Umsetzung dieser beiden Komponenten erhalten werden kann. Als weitere Reaktionsprodukte wurden neben geringen Mengen CO die phosphinsubstituierten Carbonyle  $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  und  $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$  isoliert. Der Austausch des Phosphinliganden durch Kohlenoxid im  $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^\ominus$ -Anion, der bereits bei Raumtemperatur in THF stattfindet, verdient besondere Beachtung. Als CO-Lieferant fungiert das  $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^\oplus$ -Kation, womit sich als Bruttoreaktion ergibt:

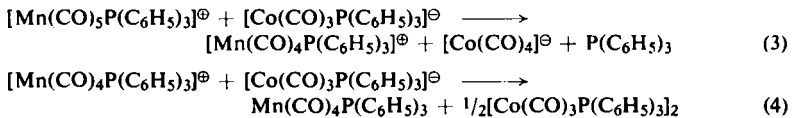


Zur Erklärung des Ligandenaustausches im Anion ist folgender Mechanismus denkbar. Primär findet Redoxreaktion nach (1) statt. Das entladene Anion dimerisiert sich und die instabile hexakoordinierte Manganverbindung geht unter CO-Abgabe in das beständige Radikal  $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  über. Das in Freiheit gesetzte Kohlenoxid substituiert das Triphenylphosphin eines intakten Anions gemäß (2).



Der Beweis für die äußerst leichte Austauschbarkeit des Triphenylphosphins gegen Kohlenoxid wurde in einem getrennten Versuch erbracht. Beim Einleiten von Kohlenoxid in die THF-Lösung von  $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$  bildet sich ebenfalls bereits bei Raumtemperatur das homogene  $[\text{Co}(\text{CO})_4]^\ominus$ -Anion. Solange triphenylphosphin-substituiertes Carbonylkobaltat im Reaktionsgemisch neben dem  $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^\ominus$ -Kation anwesend ist, findet Redoxreaktion zwischen diesen beiden Ionen statt. Erst nachdem die Hälfte des eingesetzten  $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^\ominus$  nach (1) und (2) in das homogene Carbonylkobaltat umgewandelt ist, enthält die Lösung nur noch die unter den gegebenen Bedingungen gegeneinander stabilen Ionen  $[\text{Co}(\text{CO})_4]^\ominus$  und  $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^\ominus$ , die als Carbonylsalz isoliert werden. Damit erklärt sich auch, daß dieses Salz nur zu ca. 45% anfällt; da geringe CO-Mengen aus dem Reaktionsgemisch entweichen, vermindert sich die sonst zu erwartende 50-proz. Ausbeute.

Weniger wahrscheinlich ist die direkte Übertragung von Kohlenoxid durch das Kation gemäß (3) mit nachfolgender Redoxreaktion (4).



Das nach (3) verdrängte Triphenylphosphin müßte die am Kation auftretende Koordinationslücke besetzen.  $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2]^\oplus$  wird als Reaktionsprodukt jedoch nicht beobachtet.

Ein ähnlicher Ligandenaustausch findet auch im System  $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2]^\oplus/[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^\ominus$  statt. Anstelle des erwarteten Carbonylsalzes mit phosphinsubstituiertem Carbonylkobaltat erhält man das auch durch direkte Umsetzung der entsprechenden Salze darstellbare  $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$ . Die Isolierung der noch zu erwartenden Reaktionsprodukte  $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2$  und  $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$  gelang wegen der sehr ähnlichen Löslichkeitseigenschaften nicht.

#### 4. IR-SPEKTREN UND STRUKTUR

Die IR-Spektren<sup>9)</sup> der Carbonylsalze (Tab. 2) setzen sich im Bereich der Valenzschwingungen endständiger CO- und NO-Gruppen additiv aus den bekannten Banden des im Salz vorliegenden Carbonylkations und Carbonylmetallats zusammen.

Das in  $\text{CCl}_4$  aufgenommene IR-Spektrum von Mangankobaltenneacarbonyl enthält drei intensive, scharfe Absorptionsbanden. Sie werden Valenzschwingungen end-

<sup>9)</sup> Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Spektrographen, Modell 21, registriert.

Tab. 2. Infrarot-Absorptionsspektren von Carbonylsalzen und gemischten Mangankobalt-carbonylen im 5- $\mu$ -Bereich

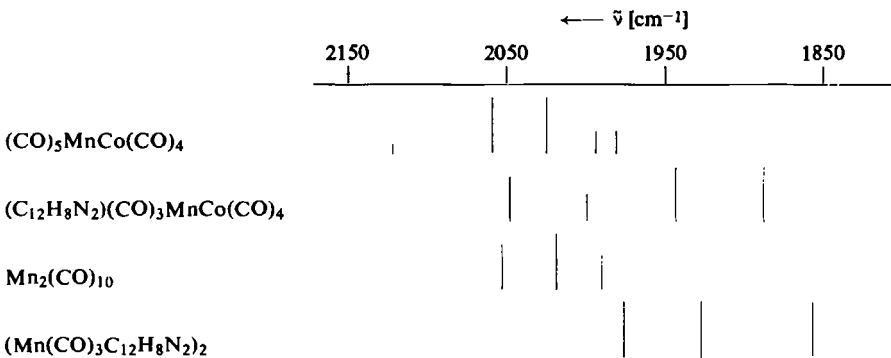
Verbindung	$\nu_{C-O}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\nu_{N-O}$ [cm <sup>-1</sup> ]	Zustand
[Mn(CO) <sub>6</sub> ][V(CO) <sub>6</sub> ]	2094 ss *) 1843 ss		Lösg. in THF **)
[Mn(CO) <sub>5</sub> PR <sub>3</sub> ][V(CO) <sub>6</sub> ] ***)	2153 w 2057 ss 1847 ss		fest in KBr **)
[Mn(CO) <sub>4</sub> (PR <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ][V(CO) <sub>6</sub> ]	2009 ss 1893 w 1839 ss		fest in KBr
[Mn(CO) <sub>4</sub> (PR <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ][Mn(CO) <sub>5</sub> ]	2016 ss 1911 ss 1850 ss		fest in KBr **)
[Mn(CO) <sub>6</sub> ][Fe(CO) <sub>3</sub> NO]	2094 ss 2002 m 1992 m 1899 m 1870 m	1611 m	fest in KBr
[Mn(CO) <sub>5</sub> PR <sub>3</sub> ][Fe(CO) <sub>3</sub> NO]	2146 w 2069 ss 2043 s 1990 m 1873 ss	1656 s	fest in KBr **)
[Mn(CO) <sub>4</sub> (PR <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ][Fe(CO) <sub>3</sub> NO]	2011 sh 2003 ss 1982 ss 1884 ss 1860 ss	1638 ss	fest in KBr
[Mn(CO) <sub>6</sub> ][Co(CO) <sub>4</sub> ]	2094 ss 1904 s 1878 s 1850 s		fest in KBr
[Mn(CO) <sub>5</sub> PR <sub>3</sub> ][Co(CO) <sub>4</sub> ]	2144 s 2064 ss 2038 ss 1881 ss		fest in KBr
[Mn(CO) <sub>4</sub> (PR <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ][Co(CO) <sub>4</sub> ]	2001 ss 1885 ss		Lösg. in THF
[Mn(CO) <sub>4</sub> (C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> )] [Co(CO) <sub>4</sub> ]	2126 m 2058 s 2023 s 1983 s 1883 ss		fest in KBr **)
(CO) <sub>5</sub> MnCo(CO) <sub>4</sub>	2117 w 2058 ss 2025 ss 1994 m 1981 sh		Lösg. in CCl <sub>4</sub>
(C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> )(CO) <sub>3</sub> MnCo(CO) <sub>4</sub>	2044 s 1998 m 1941 s 1885 ss		Lösg. in THF (kompensiert)

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

\*\*) Aufgenommen mit NaCl-Optik, alle übrigen mit LiF-Optik.

\*\*\*) R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

ständiger CO-Gruppen zugeordnet. Für „Brücken-CO“ charakteristische Absorptionsfrequenzen können nicht beobachtet werden. Für die diamagnetische Substanz ist daher eine zweikernige Struktur mit Mangan-Kobalt-Bindung und oktaedrischer ( $d^2sp^3$ ) Mangan- sowie trigonal-bipyramidaler ( $dsp^3$ ) Kobaltkonfiguration anzunehmen. Von den vier *intensiven* Banden des *o*-phenanthrolin-substituierten Mangankobaltcarbonyls ist lediglich die kurzweiligste gegenüber der entsprechenden Bande des Mangankobaltenecarbonyls nur geringfügig nach längeren Wellen verschoben. Da in beiden Verbindungen der  $\text{Co}(\text{CO})_4$ -Rest unverändert ist, dürfte diese Absorption hauptsächlich auf an Kobalt gebundene CO-Gruppen zurückzuführen sein, wobei nicht auszuschließen ist, daß die Bande des  $(\text{CO})_5\text{MnCo}(\text{CO})_4$  bei 2058/cm auch eine Absorption des  $\text{Mn}(\text{CO})_5$ -Restes enthält. Die im Vergleich zum Enneacarbonyl deutliche Frequenzerniedrigung der langweilig gelegenen CO-Valenzschwingungen bei  $(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{CO})_3\text{MnCo}(\text{CO})_4$  kann mit der geringeren Tendenz des *o*-Phenanthrolins zur Ausbildung mesomerer  $\text{Mn}-\text{N}$ -Doppelbindungen erklärt werden. Unter Berücksichtigung der für das gemischte Enneacarbonyl vorgeschlagenen Struktur ergeben sich für das *o*-Phenanthrolin-Substitutionsprodukt hinsichtlich der Lage des fünfgliedrigen Chelatringes 2 Strukturen, zwischen denen IR-spektroskopisch nicht unterschieden werden kann.



Vergleich der CO-Absorptionsfrequenzen von Mangankobaltcarbonylen mit Mangancarbonylen

Herrn Professor Dr. Dr. h. c. W. HIEBER danken wir für das fördernde Interesse sowie die Unterstützung durch Institutsmittel.



## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Versuche werden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

## 1. Carbonylsalze

## a) Direkte Darstellung durch doppelte Umsetzung

Nähere Angaben über Reaktionsbedingungen und Mengenverhältnisse der Ausgangsmaterialien enthält Tab. 3.

Tab. 3. Reaktionsbedingungen zur Darstellung der Carbonylsalze

Carbonylsalz	Ausgangssubstanzen				Lösungs- mittel	Temp. [°C]
	[Kation] X [mMol]	X	M <sup>I</sup> [Metallat] [mMol]	M <sup>I</sup>		
[Mn(CO) <sub>6</sub> ][Co(CO) <sub>4</sub> ]	2.0	Cl <sup>⊖</sup> *)	4.1	Na <sup>⊕</sup>	THF	-20
[Mn(CO) <sub>6</sub> ][V(CO) <sub>6</sub> ]	1.0	Cl <sup>⊖</sup> *)	2.1	K <sup>⊕</sup>	Aceton	-20
[Mn(CO) <sub>6</sub> ][Fe(CO) <sub>3</sub> NO]	1.0	Cl <sup>⊖</sup> *)	2.1	Na <sup>⊕</sup>	Aceton	-20
[Mn(CO) <sub>5</sub> PR <sub>3</sub> ][Co(CO) <sub>4</sub> ]**)	1.0	AlCl <sub>4</sub> <sup>⊖</sup>	1.1	Na <sup>⊕</sup>	THF	20
[Mn(CO) <sub>5</sub> PR <sub>3</sub> ][V(CO) <sub>6</sub> ]	1.0	AlCl <sub>4</sub> <sup>⊖</sup>	1.1	K <sup>⊕</sup>	THF	20
[Mn(CO) <sub>5</sub> PR <sub>3</sub> ][Fe(CO) <sub>3</sub> NO]	0.8	AlCl <sub>4</sub> <sup>⊖</sup>	0.9	Na <sup>⊕</sup>	THF	20
[Mn(CO) <sub>4</sub> (PR <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ][Co(CO) <sub>4</sub> ]	0.6	AlCl <sub>4</sub> <sup>⊖</sup>	0.65	Na <sup>⊕</sup>	THF	20
[Mn(CO) <sub>4</sub> (PR <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ][V(CO) <sub>6</sub> ]	0.5	AlCl <sub>4</sub> <sup>⊖</sup>	0.55	K <sup>⊕</sup>	THF	20
[Mn(CO) <sub>4</sub> (PR <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ][Fe(CO) <sub>3</sub> NO]	0.5	AlCl <sub>4</sub> <sup>⊖</sup>	0.55	Na <sup>⊕</sup>	THF	20
[Mn(CO) <sub>4</sub> (PR <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ][Mn(CO) <sub>5</sub> ]	1.0	Cl <sup>⊖</sup>	1.0	Na <sup>⊕</sup>	THF	20
[Mn(CO) <sub>4</sub> (C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> )] [Co(CO) <sub>4</sub> ]	0.8	Zn <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> <sup>2⊖</sup>	4.8	Na <sup>⊕</sup>	THF	0

\*) Hydrochlorid

\*\*) R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

Die filtrierten Lösungen von *Carbonylkation* und *Carbonylmetallat* werden auf die gewünschte Temperatur gebracht und vereinigt. Nach mehrstündigem Stehenlassen bei -20° wird vom ausgefallenen NaX bzw. KX (X = Cl<sup>⊖</sup>, [AlCl<sub>4</sub>]<sup>⊖</sup> und 1/2 [Zn<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>]<sup>2⊖</sup>) abfiltriert (gegebenenfalls in der Kälte mit einer G4-Tauchfritte) und das Filtrat i. Wasserstrahlvak. auf 5–10 ccm eingengt. Beim Versetzen mit vorgekühltem Äther kristallisieren die Carbonylsalze aus; Ausb. 70–80% (bez. auf das Carbonylkation). Nach dem Umkristallisieren aus THF/Äther und Trocknen i. Hochvak. sind sie analysenrein.

Bei der Umsetzung von Tetrachloroaluminaten und Hexachlorodizinkaten von Carbonylkationen muß zusätzlich noch aus THF/Wasser umgefällt werden. Bemerkenswert ist die mit abnehmender Temperatur zunehmende Löslichkeit von [Mn(CO)<sub>6</sub>][Co(CO)<sub>4</sub>] in einem THF-Äther-Gemisch.

## b) Carbonylsalzbildung mit Ligandenaustausch im Anion

*Triphenylphosphin-pentacarbonyl-mangan(1)-tetracarbonylkobaltat(-1)*: Die Lösungen von 0.86 g (1.37 mMol) [Mn(CO)<sub>5</sub>P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>][AlCl<sub>4</sub>] und 0.61 g (1.37 mMol) K[Co(CO)<sub>3</sub>P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>] in jeweils 10 ccm Aceton werden vereinigt. Unter Abscheidung von K[AlCl<sub>4</sub>] findet Farbumschlag von Hellgelb nach Rotbraun statt. Man filtriert, zieht das Aceton i. Vak. ab und extrahiert den Rückstand auf einer Fritte mit einem Benzol/Äther-Gemisch (1:1). Beim Umkristallisieren des Extraktionsrückstandes aus Aceton/Äther und Aceton/Wasser fallen gelbe Nadeln an, die sich aufgrund der Analyse und des IR-Spektrums als [Mn(CO)<sub>5</sub>P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>][Co(CO)<sub>4</sub>] erweisen; Ausb. ca. 45%.

Zur Identifizierung der weiteren Reaktionsprodukte wird der Benzol/Äther-Auszug zur Trockne gebracht, mit Benzol aufgenommen und durch Petrolätherzusatz das dunkelbraune  $[Co(CO)_3P(C_6H_5)_3]_2$  gefällt. Dieses wird abfiltriert und das Filtrat nach Entfernung des Petroläthers an  $Al_2O_3$  chromatographiert. Die dabei isolierte orangefarbene Substanz wird durch Analyse und IR-Spektrum als  $Mn(CO)_4P(C_6H_5)_3$  identifiziert.

*Bis(triphenylphosphin)-tetracarbonyl-mangan(I)-tetracarbonylkobaltat(-I)*: Beim Vereinigen der Lösungen von 0.17 g (0.20 mMol)  $[Mn(CO)_4(P(C_6H_5)_3)_2][AlCl_4]$  und 0.10 g (0.23 mMol)  $Na[Co(CO)_3P(C_6H_5)_3]$  in jeweils 5 ccm THF tritt sofort Farbumschlag von Hellgelb nach Rotbraun auf. Nach mehrstündigem Stehenlassen bei 0° wird vom ausgeschiedenen  $Na[AlCl_4]$  abfiltriert, das THF i. Wasserstrahlvak. abgezogen und der Rückstand auf einer G4-Fritte mit einem Benzol/Äther-Gemisch (1 : 1) extrahiert. Das auf der Fritte zurückbleibende Carbonylsalz wird aus THF/Äther und THF/Wasser umkristallisiert und als  $[Mn(CO)_4(P(C_6H_5)_3)_2][Co(CO)_4]$  identifiziert; Ausb. ca. 45%. Aus dem Benzol/Äther-Auszug konnte keine einheitliche Substanz isoliert werden.

In Tab. 4 sind die isolierbaren Carbonylsalze, ihre Analysen, Farbe, Zersetzungspunkt und Leitfähigkeit aufgeführt.

c) *Versuch zur Darstellung von  $[Mn(CO)_6][Mn(CO)_5]$* : Die filtrierten, farblosen Lösungen von 0.30 g (1.00 mMol)  $[Mn(CO)_6]Cl \cdot HCl$  und 0.44 g (2.02 mMol)  $Na[Mn(CO)_5]$  in 30 ccm THF werden bei  $-80^\circ$  vereinigt, wobei sofort die orange Farbe gebildeten Mangancarbonyls auftritt. Nach 2 Stdn. wird vom  $NaCl$  abfiltriert und das Filtrat IR-spektroskopisch untersucht. Neben den Banden des überschüssigen Pentacarbonylmanganats können bereits nur noch die des Mangancarbonyls beobachtet werden. Letzteres sublimiert beim Abziehen des THF bei  $-20^\circ$  i. Hochvak. mit in die Kühlfalle. Ein Carbonylsalz konnte *nicht* erhalten werden.

## 2. Redoxreaktionen und Bildung gemischter Mangankobaltcarbonyle

*Mangan-kobalt-enneacarbonyl*: Die hellgelbe Lösung von 0.20 g (0.51 mMol)  $[Mn(CO)_6][Co(CO)_4]$  in 20 ccm THF wird beim Erwärmen unter lebhafter CO-Entbindung augenblicklich tiefrot. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird das THF i. Hochvak. abgezogen und der Rückstand bei  $30^\circ/10^{-3}$  Torr sublimiert. Rotbraune Kristalle, die sich sehr gut in organischen Solventien lösen; Ausb. 70%. Das Carbonyl wurde anhand seines IR-Spektrums identifiziert.

Auch beim trockenen Erwärmen von  $[Mn(CO)_6][Co(CO)_4]$  auf  $30-40^\circ$  i. Hochvak. bildet sich die Verbindung leicht und sublimiert an einen Kühlfinger. Besonders einfach ist die Darstellung aus einem äquimolaren Gemisch von  $[Mn(CO)_6][AlCl_4]$  und  $Na[Co(CO)_4]$  in THF oberhalb von  $20^\circ$ .

*o-Phenanthrolin-mangan-kobalt-heptacarbonyl*: Die Lösung von 0.48 g (0.44 mMol)  $[Mn(CO)_4(C_{12}H_8N_2)]_2[Zn_2Cl_6] \cdot CH_3COCH_3$  und 0.51 g (2.63 mMol)  $Na[Co(CO)_4]$  in 20 ccm Aceton wird 12 Stdn. geschüttelt und dann i. Wasserstrahlvak. zur Trockne gebracht. Der dunkelrote Rückstand wird auf einer Fritte solange mit kleinen Portionen Benzol extrahiert, bis das Filtrat farblos durchläuft. Beim Versetzen des Auszuges mit Petroläther kristallisiert die Verbindung. Sie wird gründlich mit Wasser gewaschen und mehrmals aus Benzol/Petroläther umkristallisiert; Ausb. ca. 50%. Dunkelrote Nadeln, die sich an Licht oberhalb  $100^\circ$  zersetzen. Sie lösen sich gut in THF, Äther und Benzol, nur wenig und unter allmählicher Zersetzung in  $CCl_4$ .

$(C_{12}H_8N_2)(CO)_3MnCo(CO)_4$  (490.0) Ber. Mn 10.95 Co 11.76 C 46.57 H 1.65 N 5.72  
Gef. Mn 11.4 Co 12.1 C 46.3 H 2.09 N 5.59

Tab. 4. Analysen und einige Eigenschaften der Carbonylsalze

Verbindung	Farbe	Mn		V/Fe/Co		C		H		N		Zers.-P. [°C]	Leitfähigkeit (in Aceton, 20°) [cm <sup>2</sup> ·Ω <sup>-1</sup> ·Mol <sup>-1</sup> ] <sup>μ</sup>
		Mol.-Gew.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.		
[Mn(CO) <sub>6</sub> ][Co(CO) <sub>4</sub> ]	gelb	394.0	13.95	13.8	14.97	14.7	30.49	30.9	—	—	—	35	—
[Mn(CO) <sub>6</sub> ][V(CO) <sub>6</sub> ]	hellbraun	442.0	—	—	11.52	11.2	32.61	32.5	—	—	—	91	—
[Mn(CO) <sub>6</sub> ][Fe(CO) <sub>3</sub> NO]	gelb	392.9	—	—	14.21	14.0	27.52	27.2	—	—	3.57	40	—
[Mn(CO) <sub>2</sub> PR <sub>3</sub> ][Co(CO) <sub>4</sub> ] <sup>*)</sup>	gelb	628.2	8.75	8.5	9.39	9.1	51.62	51.9	2.39	2.5	—	>105	—
[Mn(CO) <sub>3</sub> PR <sub>3</sub> ][V(CO) <sub>6</sub> ]	hellbraun	676.2	—	—	7.53	7.6	51.51	51.8	2.24	2.5	—	115	84.1
[Mn(CO) <sub>2</sub> PR <sub>3</sub> ][Fe(CO) <sub>3</sub> NO]	gelb	627.1	—	—	8.92	8.8	49.81	49.6	2.41	2.5	2.23	>105	103
[Mn(CO) <sub>4</sub> (PR <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ][Co(CO) <sub>4</sub> ]	gelb	862.2	6.11	5.7	6.57	5.9	61.30	60.9	3.48	3.2	—	115	104
[Mn(CO) <sub>4</sub> (PR <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ][V(CO) <sub>6</sub> ]	gelb	910.2	—	—	5.60	5.5	60.70	61.0	3.32	3.3	—	148	—
[Mn(CO) <sub>4</sub> (PR <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ][Fe(CO) <sub>3</sub> NO]	gelb	861.1	—	—	6.48	6.5	59.98	60.2	3.48	3.6	1.63	140	—
[Mn(CO) <sub>4</sub> (PR <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ][Mn(CO) <sub>5</sub> ]	gelb	886.2	12.10	11.9	—	—	60.99	60.6	3.38	3.6	—	>115	119
[Mn(CO) <sub>4</sub> (C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> )] [Co(CO) <sub>4</sub> ]	orange	518.0	10.61	10.8	11.38	11.6	46.37	46.5	1.56	1.7	5.40	5.3	107

\*) R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

*o*-Phenanthrolin-dimangan-octacarbonyl: Versetzt man bei  $-20^{\circ}$  und unter weitgehendem Lichtausschluß die Lösung von 0.05 g (0.21 mMol)  $Na[Mn(CO)_5]$  in 20 ccm Aceton mit 0.10 g (0.09 mMol)  $[Mn(CO)_4(C_{12}H_8N_2)]_2[Zn_2Cl_6] \cdot CH_3COCH_3$ , so tritt eine intensive Rotfärbung auf. Nach dem Abziehen des Acetons wird die Verbindung aus dem Rückstand mit Benzol extrahiert und durch Zusatz von Petroläther gefällt; Ausb. 70%. Sie wurde aufgrund ihres IR-Spektrums und der charakteristischen Photoreaktion identifiziert.

### 3. Hexacarbonyl-mangan(I)-chlorid-hydrochlorid

In eine möglichst konzentrierte, auf  $10^{\circ}$  gekühlte Lösung von 1.00 g (2.37 mMol)  $[Mn(CO)_6]/[FeCl_4]$  in THF wird 15 Min. sorgfältig getrockneter Chlorwasserstoff eingeleitet. Man läßt etwa 1 Stde. bei  $-20^{\circ}$  stehen, filtriert dann den farblosen, kristallinen Niederschlag ab und wäscht ihn gründlich mit HCl-gesätt. THF. Nach kurzem Trocknen i. Vak. ist die Verbindung analysenrein. Ausb. ca. 50%.

Zur Verbesserung der Ausbeute wird das Lösungsmittel des Filtrates i. Wasserstrahlvak. abgezogen und aus dem Rückstand mittels Äthers das entstandene  $FeCl_3$  extrahiert. Das auf diese Weise zurückgewonnene Ausgangsmaterial kann erneut mit HCl umgesetzt werden.

$[Mn(CO)_6]Cl \cdot HCl$  (294.9) Ber. Mn 18.63 C 24.44 H 0.34 Cl 24.05  
Gef. Mn 18.3 C 24.7 H 0.5 Cl 23.7