

MANFRED L. ZIEGLER, HEINZ HAAS und RAYMOND K. SHELINÉ

## Die photochemische Darstellung von Mangancarbonylderivaten

Aus dem Chemistry Department, Florida State University, Tallahassee (Fla)

(Eingegangen am 11. Februar 1965)

Nach der photochemischen Umsetzung von  $Mn_2(CO)_{10}$  mit stickstoffhaltigen Liganden (Acetonitril, Propionitril, Acrylnitril, Benzonnitril und Pyridin) sowie Triphenylphosphin konnten Komplexe des Typs  $Mn_2(CO)_9L$  isoliert werden. Mit Butadien wurde ein Chelatkomplex  $Mn_2(CO)_8C_4H_6$  erhalten. An Hand der elementaranalytischen Daten und der IR-Spektren wird die Konfiguration der Komplexe diskutiert. Im Falle der Stickstoffbasen tritt äquatoriale, mit Triphenylphosphin axiale Substitution ein. Die IR-Spektren im Bereich der CO-Valenzschwingungen werden diskutiert und zugeordnet.

Bei der Umsetzung von Stickstoffbasen mit Mangancarbonyl bei erhöhter Temperatur konnten drei verschiedene Reaktionsweisen beobachtet werden<sup>1)</sup>: 1. Aufspaltung der Mn—Mn-Bindung unter Bildung von  $Mn(CO)_4L$ , 2. Reaktion im Sinne einer Valenzdisproportionierung, z. B. zu  $(MnL_6)(Mn(CO)_5)_2$  und 3. im Falle des *n*-Butylamins Reaktion unter Bildung von  $(Mn(CO)_5L)(Mn(CO)_5)$ . Wir konnten nun zeigen, daß bei der photochemischen Reaktion von  $Mn_2(CO)_{10}$  mit Stickstoffbasen auch Substitution unter Erhaltung der Mn—Mn-Bindung möglich ist, wobei die neuartigen Substitutionsprodukte des Typs  $Mn_2(CO)_9L$  entstehen.

Bei Bestrahlung der Lösung von  $Mn_2(CO)_{10}$  in Hexan in Anwesenheit der angegebenen Stickstoffbasen (Tab. 1) tritt offensichtlich eine Substitution des Mangancarbonyls durch die Stickstoffverbindungen als Lewis-Basen ein. Im Gegensatz zu den kürzlich photochemisch hergestellten Mangancarbonylderivaten mit tertiären Phosphinen<sup>2)</sup> ist hier die Monosubstitution bevorzugt. Eine nähere Untersuchung der photochemischen Reaktion von  $Mn_2(CO)_{10}$  und Triphenylphosphin zeigte jedoch, daß auch hier Monosubstitution eintreten kann, wenn mit dem Liganden im Unterschuß und mit kürzerer Belichtungszeit gearbeitet wird. So war es uns möglich, eine

Tab. 1. Substitutionsprodukte des Mangancarbonyls

Verbindung	% Ausb.	Schmp.	Erscheinungsform
$Mn_2(CO)_9NCCH_3$	4	96°	Gelbe Nadeln
$Mn_2(CO)_9NCC_2H_5$	3	65°	Gelbe Nadeln
$Mn_2(CO)_9NCCHCH_2$	4	—	Rotes Öl
$Mn_2(CO)_9NCC_6H_5$	3	67°	Gelbe Nadeln
$Mn_2(CO)_9NC_5H_5$	7	84°	Dunkelgelbe Kristalle
$Mn_2(CO)_9P(C_6H_5)_3$	17	145° (Zers.)	Orangerote Rhomben
$Mn_2(CO)_8C_4H_6$	1	125° (Zers.)	Orangerote Nadeln

<sup>1)</sup> W. HIEBER, W. BECK und G. ZEITLER, *Angew. Chem.* **73**, 364 [1961].

<sup>2)</sup> A. G. OSBORNE und M. H. B. STIDDARD, *J. chem. Soc. [London]* **1964**, 634.

Verbindung  $\text{Mn}_2(\text{CO})_9\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  zu isolieren. Dagegen konnten wir bei der Umsetzung mit Stickstoffbasen keinen Hinweis auf Disubstitutionsprodukte finden. Die monosubstituierten Komplexe sind mit Ausnahme des Acrylnitrilkomplexes wohlkristallisierte Verbindungen. Sie sind in festem Zustand und in inerter Atmosphäre längere Zeit haltbar, zersetzen sich jedoch schnell in Lösung und sind löslich in polaren wie unpolaren organischen Lösungsmitteln. Die Trennung von nicht umgesetztem  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  erfolgte mittels Adsorptionschromatographie an Aluminiumoxyd und Elution mit n-Hexan.

Wir konnten zeigen<sup>3-5)</sup>, daß bei den Metallcarbonylen der 6. Nebengruppe neben  $\sigma$ -Donatoren auch ungesättigte Liganden unter dem Einfluß von UV-Licht Substitutionsprodukte liefern können. Versuche mit nichtaromatischen Olefinen und Dienen führten nur im Falle des Butadiens zum Erfolg. Es konnte so mit 1% Ausbeute der Komplex  $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{C}_4\text{H}_6$  isoliert werden. Wie das Infrarotspektrum der Reaktionslösung im Bereich der CO-Valenzschwingungen zeigt, entstehen neben dem identifizierten Komplex mit Sicherheit noch zwei weitere Butadienderivate, die aber wegen ihrer geringen Konzentration und Unbeständigkeit bisher nicht rein erhalten werden konnten. Die Lösung der isolierten Verbindung in polaren und unpolaren organischen Lösungsmitteln zersetzt sich rasch in Gegenwart von Sauerstoff, die orangeroten nadelförmigen Kristalle sind jedoch relativ luftbeständig. Die Reinigung erfolgte mittels Adsorptionschromatographie an Aluminiumoxyd und Umkristallisieren aus Hexan.

#### DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Die Formel  $\text{Mn}_2(\text{CO})_9\text{L}$  ist für die Komplexe mit N-Donatoren und Triphenylphosphin durch Elementaranalyse gesichert. Im IR-Spektrum finden sich keine Banden in der CO-Brückenregion, so daß die beschriebenen Substitutionsprodukte analog dem  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  gebaut sein sollten, dessen Struktur röntgenographisch als zwei durch eine Mn-Mn-Bindung verbundene tetragonale Pyramiden gefunden wurde<sup>6)</sup>. In der idealisierten Struktur sind die beiden Pyramiden um  $45^\circ$  gegeneinander verdreht. Monosubstitution kann entweder äquatorial oder axial eintreten. Gruppentheoretische Überlegungen sagen für axiale Substitution ( $\text{C}_{4v}$ ) 5 Banden im Bereich der CO-Schwingungen voraus ( $2\text{E}$  und  $3\text{A}_1$ ), während für äquatoriale Substitution ( $\text{C}_3$ ) 9 Banden zu erwarten sind ( $6\text{A}'$  und  $3\text{A}''$ ).

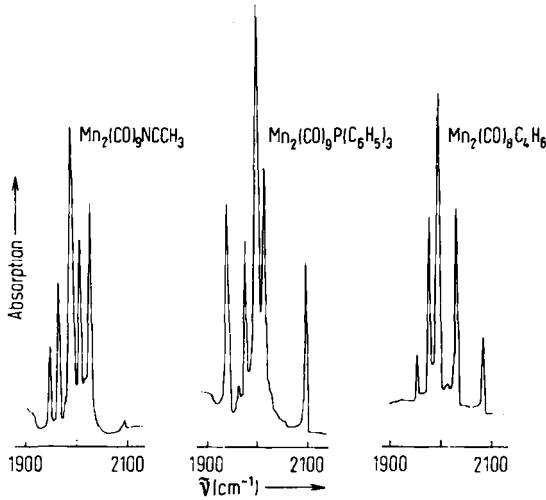
Die für die drei verschiedenen Arten von Substitutionsprodukten beobachteten charakteristischen Spektren sind in Abbild. 1 wiedergegeben. Für  $\text{Mn}_2(\text{CO})_9\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  werden nur 5 Banden gefunden, was sich durch axiale Substitution zwanglos erklären läßt. Da auch die Disubstitution in der axialen Position stattfindet<sup>2)</sup>, ist diese Erklärung äußerst wahrscheinlich. Für die Komplexe mit N-Donatoren werden 6 bzw. 7 Banden beobachtet, was eine axiale Substitution ausschließt. Daß nicht die theoretisch zu erwartenden 9 Banden gefunden werden, läßt sich durch die geringe IR-

<sup>3)</sup> G. R. DOBSON, MOSTAFA F. AMR EL SAYED, I. W. STOLZ und R. K. SHELINE, *Inorg. Chem.* **1**, 526 [1962].

<sup>4)</sup> I. W. STOLZ, G. R. DOBSON und R. K. SHELINE, *Inorg. Chem.* **2**, 323 [1963].

<sup>5)</sup> I. W. STOLZ, R. G. DOBSON und R. K. SHELINE, *Inorg. Chem.* **2**, 1264 [1963].

<sup>6)</sup> L. F. DAHL und R. E. RUNDLE, *Acta crystallogr.* [Copenhagen] **16**, 419 [1963].



Abbild. 1. Charakteristische Spektren der beschriebenen Mangancarbonylderivate im Bereich der CO-Schwingungen

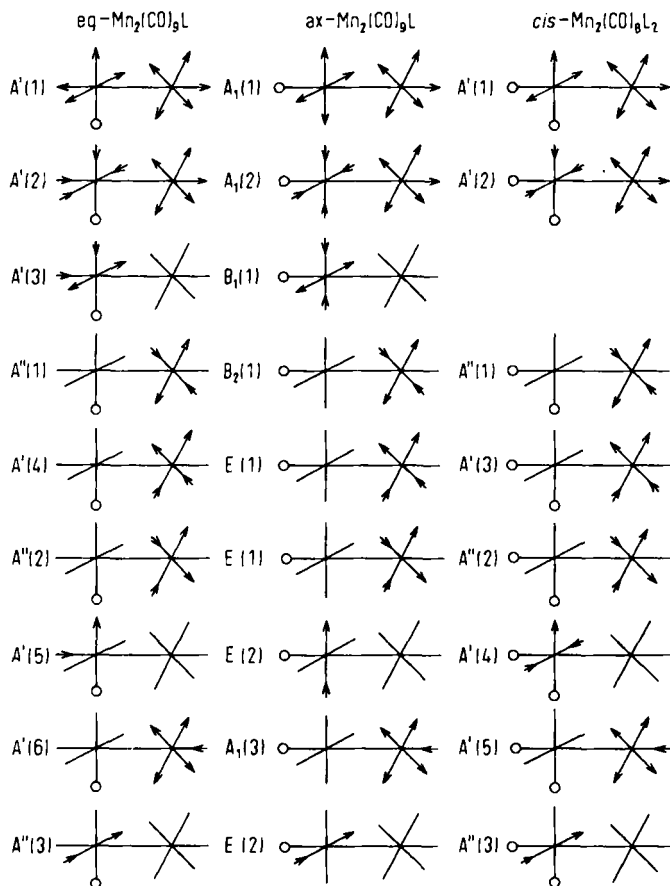
Aktivität einer Normalschwingung ( $B_1$  der tetragonalen Pyramide) und Überdeckung einer anderen erklären. Die stärkste Bande um  $1980/\text{cm}$ , die nahezu eine reine E-Schwingung der unsubstituierten tetragonalen Pyramide darstellt, zeigt in einigen Komplexen eine schwache Aufspaltung ( $A'$  und  $A''$ ). Unter der Annahme, daß die Liganden einen ähnlichen Effekt auf die Kraftkonstanten ausüben wie in den früher beschriebenen Komplexen<sup>3)</sup>, wurden die angenäherten Normalschwingungen von Abbild. 2 den beobachteten Banden zugeordnet.

Tab. 2. Infrarotspektren im Bereich der CO- und CN-Schwingungen ( $\text{cm}^{-1}$ )

$\text{eqMn}_2(\text{CO})_9\text{L}$	$A'(1)$	$A'(2)$	$A'(3)$	$A''(2)$ u. $A'(4)$	$A'(6)$	$A''(3)$	CN
Acetonitril	2094 (w)	2026 (s)	2005 (s)	1990–1988 (vs)	1964 (m)	1947 (m)	2339
Propionitril	2093 (w)	2022 (s)	2001 (s)	1987–1985 (vs)	1961 (m)	1945 (m)	2335
Acrylnitril	2092 (w)	2026 (s)	2006 (s)	1988 (vs)	1966 (m)	1949 (m)	2335 (2253)
Benzonitril	2095 (w)	2027 (s)	2006 (s)	1995 (vs)	1967 (m)	1949 (m)	2336 (2355)
Pyridin	2091 (w)	2017 (s)	2004 (s)	1982–1978 (vs)	1960 (m)	1940 (m)	—
$\text{axMn}_2(\text{CO})_9\text{L}$	$A_1(1)$	$A_1(2)$	—	$E(1)$	$A_1(3)$	$E(2)$	—
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$	2093 (m)	2011 (m)	—	1994 (vs)	1973 (m)	1939 (m)	—
$\text{cisMn}_2(\text{CO})_8\text{L}_2$	$A'(1)$	$A'(2)$	—	$A''(2)$ u. $A'(3)$	$A'(5)$	$A''(3)$	—
Butadien	2083 (m)	2028 (s)	—	1994 (vs)	1975 (s)	1953 (m)	—

Für die Nitril-Komplexe wurden im Bereich der CN-Schwingungen die in Tab. 2 angegebenen Banden gefunden. Ein Anstieg der CN-Frequenzen gegenüber den freien Liganden um ungefähr  $100/\text{cm}$  entspricht den bei anderen Substitutionsprodukten der Metallcarbonyle gefundenen Werten<sup>4)</sup>. Nach A. G. MASSEY<sup>7)</sup> ist bei dem Acryl-

<sup>7)</sup> J. inorg. nuclear Chem. **24**, 1172 [1962].



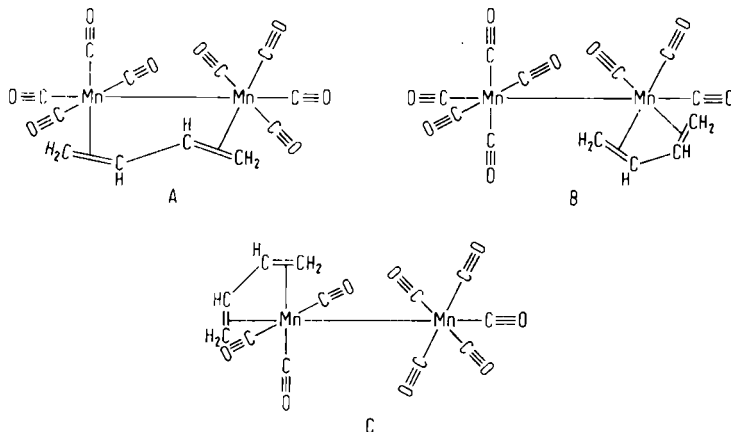
Abbild. 2. Angenäherte Normalschwingungen des substituierten Mangancarbonyls. Pfeile stellen CO-Valenzschwingungen dar (H. HAAS und R. K. SHELINE, in Vorbereitung)

nitril-Komplex die Bande bei 2253/cm der CN-Schwingung zuzuordnen. Die bei 2335/cm gefundene Bande entspricht jedoch eher den anderen Nitril-Komplexen. Daß der Ligand im Acrylnitril-Komplex über das freie Elektronenpaar am Stickstoff gebunden ist, zeigt ein Blick in Tab. 2. Die CO-Frequenzen stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit denen des Acetonitril-Komplexes überein, während bei einer Bindung über die freie Doppelbindung Banden höherer Frequenz zu erwarten wären<sup>8)</sup>.

Auch der Butadien-Komplex mit der analytisch festgestellten Formel  $Mn_2(CO)_8C_4H_6$  zeigt in der CO-Brückenregion keine Absorption. Ein Skelett analog dem Mangancarbonyl ist demnach auch zu erwarten. Es sind drei Isomere möglich, die in Abbild. 3 angegeben sind. Die Bande mit der höchsten Frequenz, die einer gleichzeitigen Streckung aller CO-Bindungen entspricht, ist relativ intensiv. Da dies beim axial substitu-

<sup>8)</sup> M. L. ZIEGLER und R. K. SHELINE, *Inorg. Chem.*, im Druck.

ierten  $Mn_2(CO)_9P(C_6H_5)_3$  ebenso der Fall ist (im Gegensatz zum  $Mn_2(CO)_9NCCH_3$ ), ist anzunehmen, daß ein axiales CO ersetzt ist. In diesem Falle kommt nur Struktur C in Frage.



Abbild. 3. Mögliche Strukturen des Komplexes  $Mn_2(CO)_8C_4H_6$

Wir danken der U. S. ATOMIC ENERGY COMMISSION für die Unterstützung dieser Arbeit unter Vertrag Nr. AT(40-1)-2434.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Darstellung aller Komplexe erfolgte, indem eine Lösung des entsprechenden *Liganden* mit  $Mn_2(CO)_{10}$  in n-Hexan mit einer UV-Lampe (Hanovia S-100 oder General Electric AH 6) bestrahlt wurde. Vor und während der Reaktion mußte sorgfältig gereinigter Stickstoff durch das Reaktionsgefäß (Pyrexglas) geleitet werden. Die Außenwand des Gefäßes war mit Wasser gekühlt. Die Reaktion wurde infrarotspektroskopisch verfolgt und, nachdem der größte Teil von  $Mn_2(CO)_{10}$  verbraucht war, abgebrochen. Das Hexan wurde i. Hochvak. abgedampft und der Rückstand mittels Adsorptionschromatographie und Umkristallisation aufgearbeitet.

*Pyridin-dimangannonacarbonyl*: 500 mg (1.13 mMol) *Mangancarbonyl* und 5.0 ccm (62 mMol) *Pyridin* wurden in 200 ccm Hexan 4 Stdn. mit UV-Licht (S-100) bestrahlt. Es fiel ein gelblicher Niederschlag aus, und die Farbe der Lösung wurde orange. Es wurde unter Stickstoff auf einer G4-Fritte abgesaugt, das Filtrat i. Hochvak. bei Raumtemperatur zur Trockne eingedampft, der orangefarbene Rückstand mit 5 ccm Benzol und 5 ccm Hexan bei 60° aufgenommen und auf eine Aluminiumoxyd-Säule (35 cm × 2 cm) gegeben. Als Elutionsmittel diente Hexan. Es waren deutlich zwei Zonen zu erkennen, während sich eine dritte innerhalb weniger Min. auf der Säule zersetzte, obwohl auch die Chromatographie unter Stickstoff durchgeführt wurde. Die erste schneller laufende Zone war unumgesetztes  $Mn_2(CO)_{10}$  (ca. 80%), die zweite  $Mn_2(CO)_9C_5H_5N$ . Die Lösung dieser Zone wurde i. Hochvak. eingedampft: aus Hexan dunkelgelbe nadelförmige Kristalle, Ausb. 35 mg (7%), Schmp. 84°.

$Mn_2(CO)_9C_5H_5N$  (441.0) Ber. Mn 24.91 C 38.12 H 1.14 N 3.18

Gef. Mn 25.15 C 37.80 H 1.18 N 3.11

Mol.-Gew. 439 (kryoskop. in Benzol)

*Acetonitril-dimangannonacarbonyl*: 500 mg (1.13 mMol) *Mangancarbonyl* in 200 ccm Hexan und 4.0 ccm (76 mMol) *Acetonitril* wurden nach 15 Min. Spülen mit Stickstoff 6 Stdn. mit

UV-Licht (S-100) bestrahlt, wobei geringe Mengen eines farblosen Niederschlages ausfielen und die Farbe der Lösung dunkler wurde. Der Niederschlag wurde unter Stickstoff auf einer G4-Fritte abfiltriert, die Lösung i. Hochvak. bei Raumtemperatur zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit 10 ccm Hexan aufgenommen und auf eine Aluminiumoxyd-Säule (35 cm × 2 cm) gegeben. Mit Hexan bildeten sich zwei deutliche Zonen aus. Die erste Zone war  $Mn_2(CO)_{10}$  (ca. 90%), die zweite der Komplex  $Mn_2(CO)_9NCCH_3$ . Die Lösung der zweiten Zone wurde i. Hochvak. eingedampft. Umkristallisieren aus wenig Hexan lieferte gelbe nadelförmige Kristalle, die unter Stickstoff abfiltriert, mit wenig kaltem Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet wurden. Ausb. 20 mg (4%), Schmp. 96°.

$Mn_2(CO)_9NCCH_3$  (403.0) Ber. C 32.78 H 0.75 N 3.48 Gef. C 33.08 H 0.76 N 3.13

Die Darstellung der Komplexe  $Mn_2(CO)_9$ -Propionitril,  $Mn_2(CO)_9$ -Acrylnitril und  $Mn_2(CO)_9$ -Benzonitril erfolgte analog. Sie verhielten sich bei der Chromatographie und in ihren Lösungseigenschaften wie die durch Elementaranalyse charakterisierten Verbindungen. Ebenso zeigten ihre IR-Spektren dieselbe Struktur, so daß auf eine Elementaranalyse verzichtet wurde.

*Triphenylphosphin-dimangannonacarbonyl*: 400 mg (0.91 mMol) *Mangancarbonyl* und 100 mg (0.38 mMol) *Triphenylphosphin* in 200 ccm Hexan wurden unter Köhlen mit Eiswasser 15 Min. mit Stickstoff gespült und unter Rühren und ständigem Durchleiten von Stickstoff 5 Min. mit einer Quecksilberlampe (AH6) bestrahlt. Schon kurz nach Reaktionsbeginn fiel das Disubstitutionsprodukt  $Mn_2(CO)_8[P(C_6H_5)_3]_2$  aus, das unter Stickstoff abgesaugt und infrarotspektroskopisch identifiziert wurde. Das Filtrat wurde i. Hochvak. zur Trockne eingedampft, mit wenig Hexan aufgenommen und auf eine Aluminiumoxyd-Säule (10 cm × 2 cm) gegeben. Mit Hexan entwickelten sich drei Zonen. Die erste wurde als  $Mn_2(CO)_{10}$  identifiziert, die zweite war das Monosubstitutionsprodukt  $Mn_2(CO)_9P(C_6H_5)_3$  und die dritte, die sich in Hexan praktisch nicht bewegte, war das Disubstitutionsprodukt. Die Lösung der zweiten Zone wurde i. Vak. eingedampft und die orangefarbenen Rhomben aus wenig Hexan umkristallisiert. Oberhalb von 145° zersetzen sich die Kristalle, ohne zu schmelzen. Ausb. 40 mg (17%).

$Mn_2(CO)_9P(C_6H_5)_3$  (624.2) Ber. Mn 17.60 C 51.95 H 2.42 P 4.96  
Gef. Mn 17.81 C 52.13 H 2.43 P 4.89

*Butadien-dimanganocarbonyl*: Die Lösung von 500 mg (1.13 mMol) *Mangancarbonyl* in 200 ccm Hexan wurde unter beständigem Durchleiten von *Butadien* 24 Stdn. mit einer Quecksilberlampe (AH6) bestrahlt. Dann hatte sich ein farbloser Niederschlag abgesetzt; die Farbe der Reaktionslösung war unverändert. Der Niederschlag wurde auf einer G4-Fritte abgesaugt, das Filtrat i. Hochvak. bei Raumtemperatur zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit 15 ccm Hexan aufgenommen und auf einer Aluminiumoxyd-Säule (100 × 2 cm) chromatographiert. Mit Hexan konnten nach einer Stde. zwei Zonen unterschieden werden. Die erste war ein Gemisch aus unverändertem  $Mn_2(CO)_{10}$  (90%) und mindestens zwei anderen Komplexverbindungen des Mangancarbonyls mit *Butadien*. Sie konnten noch nicht charakterisiert werden. Die zweite Zone wurde als  $Mn_2(CO)_8C_4H_6$  identifiziert. Eindampfen aus Hexan ergab orangefarbene Kristalle, die sich bei 126° zersetzen, ohne zu schmelzen. Ausb. 8 mg (1%).

$Mn_2(CO)_8C_4H_6$  (388.0) Ber. Mn 28.32 C 37.14 H 1.56  
Gef. Mn 28.50 C 36.86 H 1.56  
Mol.-Gew. 365 (kryoskop. in Benzol)

Die *Infrarotspektren* wurden mit einem Perkin Elmer Spektrometer Modell 221 aufgenommen. Als Lösungsmittel war n-Hexan am besten geeignet, da darin die schärfsten Banden gefunden wurden.