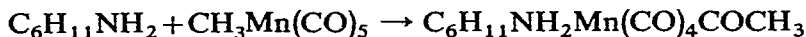


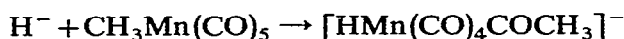
PRELIMINARY NOTES

Über die Reaktion von Anionbasen mit Methylmanganpentacarbonyl und eine neue Synthese für trimeres Mangantriacarbonylhydrid

Es ist bekannt, daß $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$ Neutralbasen, wie z.B. Cyclohexylamin, anlagert¹. Die Addition erfolgt über die in tautomerem Gleichgewicht mit $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$ vorliegende Acetylform $\text{CH}_3\text{COMn}(\text{CO})_4$.



Wir versuchten, durch Anlagerung von Anionbasen, wie etwa Hydrid, für das wir Natriumborant einsetzten, einen entsprechenden Anionkomplex zu erhalten.

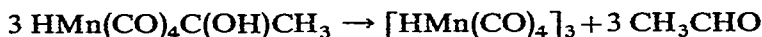


Von der Protonierung dieser Verbindung erhofften wir dann die Bildung eines (Methyl-, hydroxy)-carben-Komplexes $\text{HMn}(\text{CO})_4\text{C} \begin{matrix} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{matrix}$.

Es zeigte sich jedoch, daß aus dem zunächst entstandenen salzartigen Körper beim Ansäuern nicht $\text{HMn}(\text{CO})_4\text{C}(\text{OH})\text{CH}_3$, sondern karminrotes, trimeres Mangantriacarbonylhydrid $[\text{HMn}(\text{CO})_4]_3$ ^{2,3} entsteht⁴.

Das in Übereinstimmung mit dem Befund von anderer Seite³ durch 4 IR-Banden im $\nu(\text{CO})$ -Bereich bei 2079 ss, 2034 ss, 2010 ss und 1988 ss, sowie ferner Gerüstschwingungen bei 652 s, 603 m, 560 w, 460 m und 425 w (cm^{-1}) charakterisierte*, hochsymmetrische, mit nur endständigen CO-Liganden offensichtlich dem $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ ähnlich gebaute Hydrid, zeigt mit nur *einem* breiten ¹H-NMR-Signal** in $\text{Fe}(\text{CO})_5$ bei 24 ppm bez. auf internes TMS eine extrem hohe Abschirmung seiner drei äquivalenten Protonen. Ihr Vorliegen wird außerdem durch den bei 50 eV massenspektroskopisch ermittelten Molekülpeak $m/e = 504$ gesichert***.

Wir nahmen bezüglich des Reaktionsganges zunächst an, daß $[\text{HMn}(\text{CO})_4]_3$ aus $\text{HMn}(\text{CO})_4\text{C}(\text{OH})\text{CH}_3$ durch Abspaltung von Acetaldehyd gebildet worden sei.



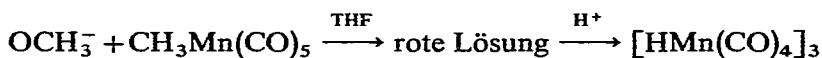
Diese Reaktion wäre nach unseren Erfahrungen mit (Methyl-, hydroxy)-carben-Komplexen nicht überraschend. Bei der gaschromatographischen Untersuchung der angesäuerten Reaktionsmischung fanden wir jedoch keinen Acetaldehyd, sondern ausschließlich Äthanol.

Einen Hinweis auf den tatsächlichen Reaktionsablauf erhielten wir durch die Umsetzung von $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$ mit NaOCH_3 , wobei im übrigen nach dem Ansäuern ebenfalls $[\text{HMn}(\text{CO})_4]_3$ entsteht.

* $\nu(\text{CO})$ -Bereich: gesättigte Pentan-Lsg., LiF-Optik, Perkin-Elmer 21; langwelliger Bereich: KBr, Beckman Instruments IR 11.

** Varian A60.

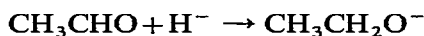
*** Untersuchungen J. Müller, Atlas CH_4 .



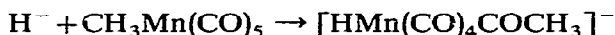
In der roten alkalischen Primärlösung konnten wir gaschromatographisch $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ nachweisen. $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$ überträgt also offensichtlich eine Acetylgruppe auf die angreifende Anionbase. Betrachtet man diesbezüglich die Umsetzung mit dem Hydrid,



so muß man analog zu vorstehender Umsetzung annehmen, daß auch hier der Acetaldehyd bereits vor dem Ansäuern abgespalten wird. Da ein Überschuß von H^- vorhanden ist, reagiert der Acetaldehyd dann jedoch mit diesem sofort unter Bildung von Äthylat.

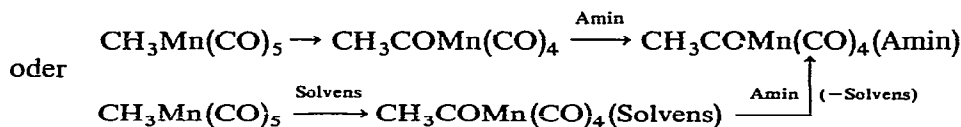


Diese Reaktion erklärt das ausschließliche Auftreten von Äthanol in der angesäuerten Reaktionsmischung. Zugleich wird durch diesen Befund auch der zunächst vermutete Reaktionsweg



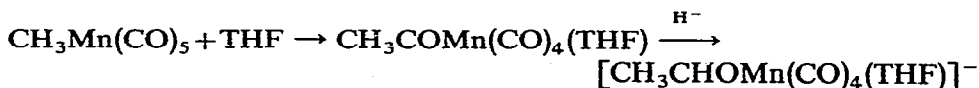
unseres Erachtens ausgeschlossen.

Kinetische Studien haben schon früher gezeigt, daß die eingangs erwähnte Umsetzung von $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$ mit Cyclohexylamin in polaren Lösungsmitteln nach erster Ordnung bezüglich $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$ verläuft⁵. Dieses Ergebnis ist mit folgenden Reaktionsmechanismen zu vereinbaren:

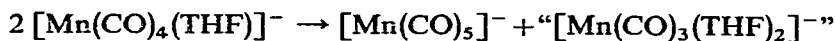


Der langsamste und damit geschwindigkeitsbestimmende Reaktionsschritt besteht wohl sicher in der Bildung der Acetylform.

Unsere neue Reaktion läßt sich zwanglos deuten, wenn man annimmt, daß primär der Acetylkohlenstoff der im Gleichgewicht vorhandenen Acetylform von der Anionbase angegriffen wird.

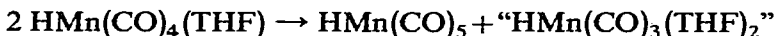
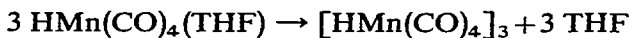


Der zunächst entstehende Anionkomplex zerfällt nach unserer Vorstellung dann spontan in CH_3CHO und " $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{THF})]^-$ ". Versuche, das Anion " $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{THF})]^-$ " etwa in Form eines $(\text{CH}_3)_4\text{N}$ -Salzes zu isolieren, scheiterten allerdings, da in wäßriger Phase leicht Disproportionierung gemäß

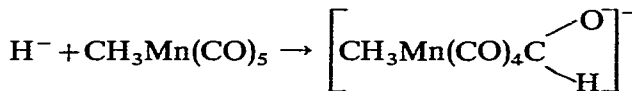


eintritt. Man erhält ein Salzgemisch, aus dem sich nach mehrmaligem Umkristallisieren nur $[(\text{CH}_3)_4\text{N}][\text{Mn}(\text{CO})_5]$ isolieren läßt. Beim Ansäuern erhält man aus $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{THF})]^-$ die Verbindung $\text{HMn}(\text{CO})_4(\text{THF})$, welche ihrerseits unter

Bildung von $[\text{HMn}(\text{CO})_4]_3$ und $\text{HMn}(\text{CO})_5$ weiterreagiert.

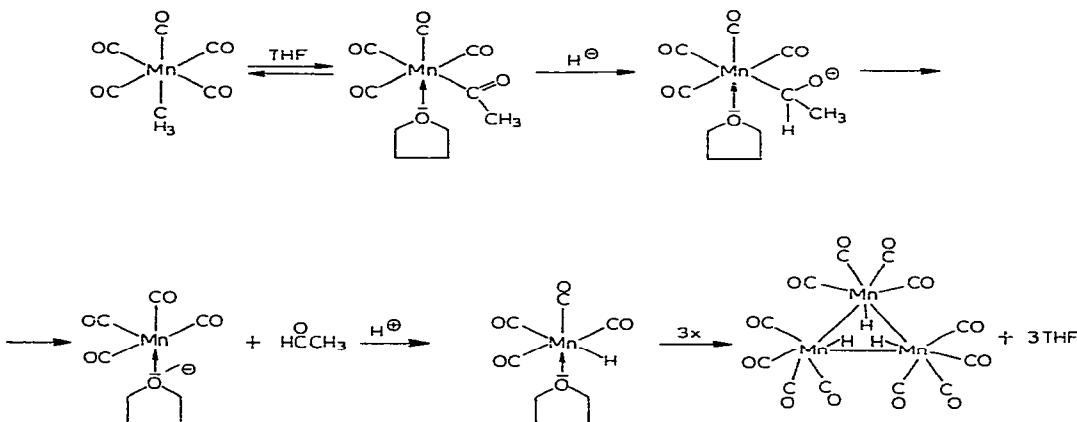


Wir können allerdings auf Grund unserer Beobachtungen folgenden Reaktionsmechanismus noch nicht sicher ausschließen, nach welchem die Anionbase zunächst eine endständige komplexe Carbonylgruppe angreifen würde.



Wir halten jedoch diesen Reaktionsweg für wenig wahrscheinlich, da eine solche Carbonylgruppe erfahrungsgemäß weit weniger elektrophil reagiert, als eine Acetylgruppe.

Nachfolgendes Formelbild faßt unsere Vorstellung von der Entstehungsweise des trimeren Hydrids $[\text{HMn}(\text{CO})_4]_3$ nochmals zusammen.



Beschreibung der Versuche

Umsetzung wie Aufarbeitung sind in N_2 -Atmosphäre durchzuführen. $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$ (1 g, 4.76 mMol) wird in einem 250 ml Schlenkrohr in 100 ml sorgfältig getrocknetem Tetrahydrofuran gelöst. Dann setzt man ca. 400 mg feingepulvertes NaBH_4 zu und rührt bei Raumtemperatur. Unter leichter Gasentwicklung färbt sich die Lösung dunkelrotbraun. Nach 3 Stunden wird über eine G3-Fritte filtriert, das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum bei Raumtemperatur abgezogen und der Rückstand im Hochvakuum getrocknet. Man verreibt ihn anschließend innig mit ca. 2 ml konz., luftfreier H_3PO_4 . Dabei entstehendes leichtflüchtiges $\text{HMn}(\text{CO})_5$ und $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ kann zum chromatographischen Nachweis in eine Vorlage überkondensiert werden. Die schwerflüchtigen Anteile nimmt man in einem Scheidetrichter in ca. 150 ml Cyclohexan auf. Man erhält zwei klare Phasen, von denen die organische rot und die wäßrig phosphorsaure, die verworfen wird, gelb gefärbt ist. Die Cyclohexanphase wird abdekantiert und eingedampft. Aus dem Rückstand sublimiert im Hochvakuum bis 40° zunächst $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, das erschöpfend entfernt

wird, zwischen 70 und 80° sodann rotes $\text{H}_3\text{Mn}_3(\text{CO})_{12}$. Der Sublimationsrückstand ist gelb und sehr locker. Die Ausbeute an $\text{H}_3\text{Mn}_3(\text{CO})_{12}$, das zur Reinigung nochmals aus Cyclohexan umkristallisiert und resublimiert wird, beträgt ca. 160 mg entsprechend ~20% d. Th. bezogen auf $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$. (Gef.: C, 28.75; H, 0.92; Mn, 32.33; O, 37.70; Mol.-Gew. kryoskopisch in $\text{Fe}(\text{CO})_5$, 504 ± 6 , massenspektrometrisch 504. $\text{C}_{12}\text{H}_3\text{Mn}_3\text{O}_{12}$ ber.: C, 28.58; H, 0.60; Mn, 32.71; O, 38.11%; Mol.-Gew. 503.9.)

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg sowie der Badischen Anilin- und Sodafabrik AG, Ludwigshafen/Rhein für die Förderung dieser Untersuchungen.

*Anorganisch-chemisches Laboratorium
der Technischen Hochschule München
(Deutschland)*

ERNST OTTO FISCHER
RUDOLF AUMANN

- 1 K. A. KEBLYS UND A. H. FILBEY, *J. Am. chem. Soc.* 82 (1960) 4204.
- 2 W. FELLMANN, D. K. HUGGINS UND H. D. KAESZ, *Abstracts, VIII. Internationale Tagung über Koordinationschemie*, Wien Sept. 1964.
- 3 B. F. G. JOHNSON, R. D. JOHNSTON, J. LEWIS UND B. H. ROBINSON, *Chem. Commun.*, 23 (1966) 851.
- 4 R. AUMANN, Diplomarbeit T. H. München, Mai 1965, vorgetragen auf dem Autumn Meeting Chemical Society, Nottingham, 20.9.1965.
- 5 R. J. MAWBY, F. BASOLO UND R. G. PEARSON, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 3994.

Eingegangen den 4. Januar 1967

J. Organometal. Chem., 8 (1967) P1-P4