

**DARSTELLUNG VON $M_2Mn_4(CO)_{18}$ (M = In, Ga) UND
 $M_2Mn_4(CO)_{18} \cdot 2D$ (M = In, D = PYRIDIN, ACETON; M = Ga, D = PYRIDIN)**

HANS-JÜRGEN HAUPT und FRED NEUMANN

Lehrstuhl für Anorganische Chemie der Universität Dortmund (Deutschland)

(Eingegangen den 19. Februar 1974)

Summary

Clusters of the type $M_2Mn_4(CO)_{18}$ with main Group III metals (M = In, Ga) have been synthesized for the first time by allowing the metals to react in a bomb tube with $Mn_2(CO)_{10}$, $Hg[Mn(CO)_5]_2$, or Hg and $Mn_2(CO)_{10}$; $In_2Mn_4(CO)_{18}$ also was formed by thermolysis of $In[Mn(CO)_5]_3$ in the presence of xylene. All $M_2Mn_4(CO)_{18}$ compounds were shown by X-ray analysis to be isomorphous (space group $I4_1/a$). They contain a planar bridged ring of 2M and 2 Mn atoms, in which 2 $Mn(CO)_4$ groups form the Mn—Mn bond, each being connected with 2 $[\mu-MMn(CO)_5]$ units; the $Mn(CO)_5$ ligands at M have *trans*-positions with respect to the planar metal ring. The new clusters coordinate donor molecules such as pyridine or acetone at M (coordination number 3) to form complexes $M_2Mn_4(CO)_{18} \cdot 2D$ (M = In, D = pyridine, acetone; M = Ga, D = pyridine), with M having a coordination number of 4. In pyridine dissociation of $Mn(CO)_5^-$ anions takes place without decomposition of the metal ring.

$Hg[Mn(CO)_5]_2$ was prepared using a new method by reaction of Hg with $Mn_2(CO)_{10}$ in a bomb tube.

Zusammenfassung

Cluster des Typs $M_2Mn_4(CO)_{18}$ konnten erstmals mit Elementen M der III. Hauptgruppe (M = In, Ga) durch Umsetzung der Metalle im Bombenrohr mit $Mn_2(CO)_{10}$ bzw. mit $Hg[Mn(CO)_5]_2$ bzw. mit Hg und $Mn_2(CO)_{10}$ dargestellt werden; $In_2Mn_4(CO)_{18}$ entstand ferner durch Thermolyse von $In[Mn(CO)_5]_3$ in Gegenwart von Xylol. Alle erhaltenen $M_2Mn_4(CO)_{18}$ -Verbindungen sind, wie Röntgenstrukturuntersuchungen zeigten, isomorph (Raumgruppe $I4_1/a$). Sie enthalten einen planaren Bicyclus aus 2 M- und 2 Mn-Atomen, wobei 2 $Mn(CO)_4$ -Gruppen eine Mn—Mn-Bindung bilden und jeweils mit 2 $[\mu-MMn(CO)_5]$ -Einheiten verknüpft sind; die $Mn(CO)_5$ -Liganden an M liegen in *trans*-Stellung in Bezug zur Metallringebene. Die neuen Cluster binden an M (Koordinationszahl 3) Donormoleküle, wie Pyridin und Aceton, zu Komplexen des Typs M_2Mn_4 -

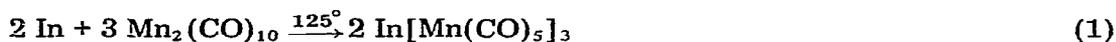
$(\text{CO})_{18} \cdot 2 \text{D}$ ($\text{M} = \text{In}$, $\text{D} = \text{Pyridin}$, Aceton; $\text{M} = \text{Ga}$, $\text{D} = \text{Pyridin}$) mit M der Koordinationszahl 4. In Pyridin erfolgt Dissoziation von $\text{Mn}(\text{CO})_5^-$ -Anionen ohne Zerfall des Metallringes. $\text{Hg}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ wurde auf neuem Weg durch Umsetzung von Hg mit $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ dargestellt.

Einleitung

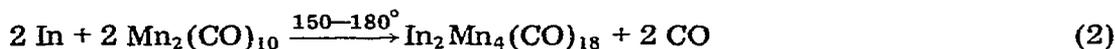
Über das Verhalten von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ gegenüber Metallen ist wenig bekannt. So wurden bisher nur Umsetzungen von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ mit Zn , Cd [1] und Na [2], ferner mit Ga , In [3] und Tl [4] beschrieben. Bei solchen Untersuchungen, bei denen wir Metall–Metall-Bindungen zwischen Metallen der III. Hauptgruppe und Nebengruppenmetallen durch Redoxreaktionen im Bombenrohr auf thermischem Wege zu knüpfen suchten, konnten wir aus In und $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ orangefarbenes $\text{In}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_3$ und als Nebenprodukt eine rubinrote Verbindung erhalten. Über die Darstellung dieses rubinroten Festkörpers im präparativen Masstab, seine Charakterisierung als Metallcluster und über Versuche, analoge Produkte mit Gallium und Thallium zu gewinnen, berichten wir hier.

Ergebnisse und Diskussion

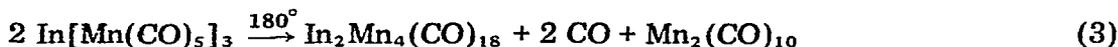
Bei der Umsetzung von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ mit Indium in Gegenwart von Xylol im Bombenrohr bei 140° konnte als Hauptprodukt orangefarbenes $\text{In}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_3$ (Zers. $> 130^\circ$) neben einigen Kristalle von rubinroter Farbe (Zers. $> 228^\circ$) gewonnen werden. Bei Versuchen, den rubinroten Festkörper in grösseren Mengen herzustellen, zeigte es sich, dass seine Bildung temperaturabhängig ist. Wurde die Reaktion bei 125° durchgeführt, so entstand nach 3wöchiger Reaktionsdauer gemäss Gl. 1 als einziges Produkt $\text{In}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_3$.



Wurde die Reaktion hingegen bei Reaktionstemperaturen $> 140^\circ$, und zwar bei 150 – 180° durchgeführt, so konnte gemäss Gl. 2 in 4 bis 6 Wochen der rubinrote Festkörper in 40 bis 60% iger Ausbeute gewonnen werden; auf Grund der Analyse hatte er die Zusammensetzung $\text{In}_2\text{Mn}_4(\text{CO})_{18}$. $\text{In}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_3$



entstand unter diesen Reaktionsbedingungen nur als Nebenprodukt. Die Umsetzung der gleichen Ausgangsstoffe im Schlenkrohr bei 180° ergab ebenfalls $\text{In}_2\text{Mn}_4(\text{CO})_{18}$, doch nur in Ausbeuten $< 10\%$. Noch geringere Ausbeuten dieses Produktes wurden bei der thermischen Zersetzung von $\text{In}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_3$ in Gegenwart von Xylol gemäss Gl. 3 erhalten.



Beim Versuch, die lange Reaktionszeit der Darstellung von $\text{In}_2\text{Mn}_4(\text{CO})_{18}$ abzukürzen, wurde, da Temperaturerhöhung aussichtslos war, $\text{Hg}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ mit In in wenig Xylol, schliesslich auch $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ mit In und Hg in wenig

Xylol, umgesetzt. Dabei konnte $\text{In}_2\text{Mn}_4(\text{CO})_{18}$ gemäss Gl. 4 und Gl. 5 in besserer Ausbeute (70–80%) und in erheblich kürzerer Zeit (7 Tage) erhalten werden.



Die Ausgangssituation im System $\text{Hg}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2/\text{In}/\text{Xylol}$ (Gl. 4) und $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}/\text{Hg}/\text{In}/\text{Xylol}$ (Gl. 5) würde sich, abgesehen von der sehr geringen Amalgambildung mit Indium, nicht unterscheiden, wenn im letzteren System die Bildung von $\text{Hg}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ aus $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ und Hg einer Umsetzung von Indium mit $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ gemäss Gl. 2 vorausginge. Nach unseren Beobachtungen dürfte die Reaktion 5 tatsächlich gemäss Gl. 4 zu verstehen sein, weil sich bei Reaktionsbeginn vor dem Auftreten der orangefarbenen und rubinroten Indiummangancarbonyle die charakteristischen strohgelben Kristalle von $\text{Hg}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ bilden. Darüber hinaus wurde unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen Hg mit $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ umgesetzt und dabei $\text{Hg}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$, das von Hieber [5] auf anderen Reaktionswegen dargestellt wurde, in 93%iger Ausbeute gewonnen. Eine osmometrische Bestimmung des Molekulargewichts des rubinroten Festkörpers scheiterte an den unzureichenden Löslichkeitverhältnissen. Aus einer Röntgenstrukturanalyse ergab sich jedoch als wesentliches Strukturelement von $\text{In}_2\text{Mn}_4(\text{CO})_{18}$ (vgl. Fig. 1) eine ebene bicyclische Anordnung von zwei In- und zwei Mn-Atomen und zwei nicht in der Ebene liegende, an In gebundene, *trans*-ständige $\text{Mn}(\text{CO})_5$ -Liganden. Die Diskussion aller Strukturdaten dieser Substanz erfolgt an anderer Stelle [6].

Die durch Gl. 2, 4 und 5 beschriebenen Umsetzungen wurden ebenfalls mit Gallium und Thallium versucht.

Ga erbrachte aus den Reaktionssystemen $\text{Ga}/\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ (Gl. 2), $\text{Ga}/\text{Hg}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2/\text{Xylol}$ (Gl. 4) und $\text{Ga}/\text{Hg}/\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}/\text{Xylol}$ (Gl. 5) ausschliesslich $\text{Ga}_2\text{Mn}_4(\text{CO})_{18}$ und kein $\text{Ga}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_3$, obschon die Reaktionsbedingungen mit denen der entsprechenden Experimente mit In vergleichbar waren. Eine früher [3] gemäss Gl. 2 unter Verwendung von Ga erhaltene, nur durch Elementaranalyse formelmässig festgelegte Substanz $\text{Ga}_2\text{Mn}_4(\text{CO})_{20}$ ist aufgrund der Isomorphie mit allen gemäss Gl. 2, 4 und 5 erhaltenen roten Produkten der Zusammensetzung $\text{Ga}_2\text{Mn}_4(\text{CO})_{18}$ und des IR-Spektrenvergleichs ebenfalls

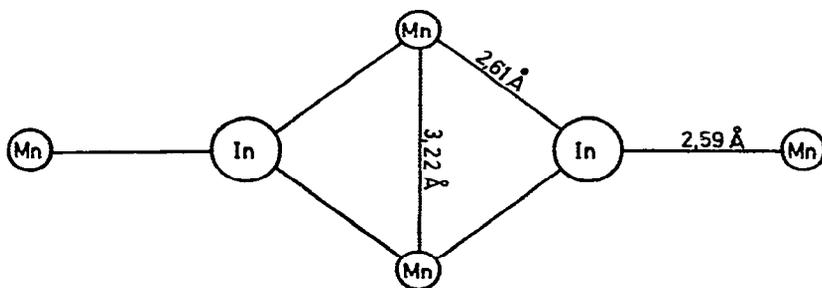


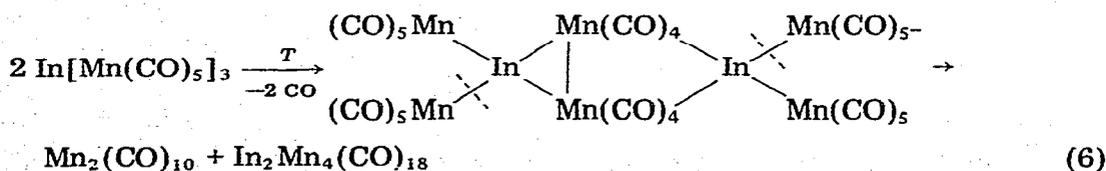
Fig. 1. Indium—Mangan-Metallgerüst von $\text{In}_2\text{Mn}_4(\text{CO})_{18}$.

$\text{Ga}_2\text{Mn}_4(\text{CO})_{18}$, $\text{In}_2\text{Mn}_4(\text{CO})_{18}$ und $\text{Ga}_2\text{Mn}_4(\text{CO})_{18}$ sind auch isomorph ($\text{In}_2\text{Mn}_4(\text{CO})_{18}$, Raumgruppe $I4_1/a$, $a = 13.73$ (2), $c = 28.54$ (3) Å; $\text{Ga}_2\text{Mn}_4(\text{CO})_{18}$, Raumgruppe $I4_1/a$, $a = 13.50$ (2), $c = 28.26$ (3) Å). Die Umsetzungen von Ga mit $\text{Hg}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ bzw. mit Hg und $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ verliefen wie die analogen Umsetzungen mit In schneller und ergaben im wesentlichen bessere Ausbeuten als die Umsetzungen von Ga mit $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$.

Die Reaktionssysteme $\text{Tl}/\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ [4], $\text{Tl}/\text{Hg}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2/\text{Xylol}$ und $\text{Tl}/\text{Hg}/\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}/\text{Xylol}$ führten unter Reaktionsbedingungen, wie sie bei den analogen Versuchen mit Indium und Gallium angewendet wurden, zu keinen Thalliummangancarbonylen. Inwieweit und ob überhaupt bei den Experimenten der hohe Schmelzpunkt des Thalliums (Fp. 303°) bei den Umsetzungen 2 [4] und 4 bzw. die im Vergleich zu In und Ga bessere Legierungsbildung von Hg und Tl bei der Umsetzung gemäss 5 Einfluss auf das Scheitern dieser Versuche mit Tl hat, bleibt weiteren Versuchen vorbehalten.

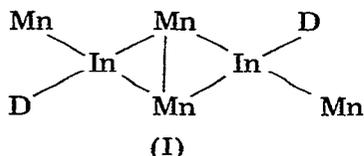
Zum Verständnis der komplexen Reaktionen mit M (M = In, Ga) gemäss Gl. 4 und 5 kann für Reaktion 4 eine Metallaustauschreaktion zwischen Quecksilber im $\text{Hg}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ mit metallischem M unter Reduktion des Quecksilbers angenommen werden, wobei M—Manganpentacarbonyle während oder nach Erreichen des dreiwertigen Zustands des M an einem ihrer $\text{Mn}(\text{CO})_5$ -Liganden einer CO-Dissoziation unterliegen. Sie leitet die Bildung von $\text{M}_2\text{Mn}_4(\text{CO})_{18}$ ein. Für die Reaktion 5 gilt entsprechendes nach der Einschiebung von Hg in $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$.

Zur Deutung des Reaktionsverlaufes der $\text{M}_2\text{Mn}_4(\text{CO})_{18}$ -Clusterbildung (M = In, Ga) nach Gl. 2, die wegen der nicht vergleichbaren Herstellungswege und Reaktionsbedingungen nicht den bei der photochemischen Gewinnung ähnlicher Verbindungen der IV. Hauptgruppe entwickelten Vorstellungen [7] entsprechen kann, gehen wir von der Annahme aus, dass im Primärschritt $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ homolytisch aufgespalten wird. Dies erscheint berechtigt, da zunächst auf Grund von MO-Rechnungen an $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ [8] im Grundzustand das σ -Orbital der Mn—Mn-Bindung das höchste bestzte Orbital ist, ferner bei der Spaltung von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ bei 210° im Massenspektrometer [9], bei Sublimation von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ im Hochvakuum [10] und auch bei Neutronenbeschuss von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ [11] $\cdot\text{Mn}(\text{CO})_5$ -Radikale nachgewiesen werden konnten. $\cdot\text{Mn}(\text{CO})_5$ vermag bei 125° offenbar zu $\text{In}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_3$ zu reagieren, das, wie dessen thermischer Zerfall bei 180° bewies, bei höherer Temperatur zu $\text{In}_2\text{Mn}_4(\text{CO})_{18}$ zerfällt. Ga oder In reagiert mit $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ auch ohne Xylol-Zusatz, wenn auch meist in geringerer Ausbeute, zu $\text{M}_2\text{Mn}_4(\text{CO})_{18}$ (M = Ga, In), so dass Xylol die Produktbildung wohl zu begünstigen vermag, jedoch nicht notwendige Voraussetzung für den prinzipiellen Verlauf der Reaktion ist. Da $\text{M}_2\text{Mn}_4(\text{CO})_{18}$ -Kristalle bei Reaktion 2 nach unseren Beobachtungen an überschüssigem Ga bzw. In wachsen, liegt es nahe, anzunehmen, dass reaktive Zwischenprodukte an schmelzflüssigen Metalloberflächen gebildet werden. Ein denkbares Zwischenprodukt dieses thermischen Zer-

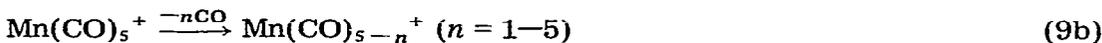
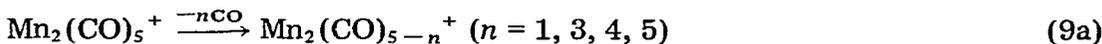
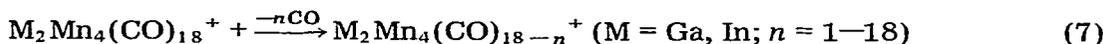


falls von $\text{In}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_3$ ist in Reaktionsgleichung 6 beschrieben. Dieses kann dadurch aus 2 "planaren" $\text{In}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_3$ -Molekülen entstehen, dass jedes Molekül unter CO-Verlust eine $\text{Mn}(\text{CO})_4$ -Gruppe bildet, die auf Grund ihres Elektronen-defizits zur Dimerisierung der Molekülreste führt. In einem vermutlich simultan ablaufenden Folgeschritt erfolgt die Knüpfung zweier Mn—In—Mn-Brücken, wobei je ein $\text{Mn}(\text{CO})_5$ -Ligand abgespalten wird.

Das allgemeine Koordinationsbestreben des In und Ga, die im Cluster (Fig. 1) die Koordinationszahl 3 besitzen, zeigt sich in der Bildung von Komplexen bei der Umsetzung von $\text{M}_2\text{Mn}_4(\text{CO})_{18}$ mit geeigneten Donormolekülen, wie Pyridin und Aceton. Dabei bilden sich sofort Komplexe des Typs $\text{M}_2\text{Mn}_4(\text{CO})_{18} \cdot 2\text{D}$ ($\text{M} = \text{In}$, $\text{D} = \text{Pyridin}$, CH_3COCH_3 ; $\text{M} = \text{Ga}$, $\text{D} = \text{Pyridin}$), in denen M mit einer tetraedrischen Ligandenanordnung gemäss Strukturvorschlag (I) vorliegt.



$\text{M}_2\text{Mn}_4(\text{CO})_{18}$ ($\text{M} = \text{Ga}$, In) besitzt, wie aus thermogravimetrischen Untersuchungen hervorgeht, eine hohe thermische Stabilität (Zers. $\text{M} = \text{Ga} > 240^\circ$; $\text{M} = \text{In} > 228^\circ$. Zum Vergleich $\text{In}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_3 > 130^\circ$). Diese geht auch aus dem Auftreten der Molekülpeaks im Massenspektrum (Tabelle 1) bei Verdampfung der $\text{M}_2\text{Mn}_4(\text{CO})_{18}$ -Verbindungen bei ca. 260° hervor. Die Massenspektren von $\text{Ga}_2\text{Mn}_4(\text{CO})_{18}$ und $\text{In}_2\text{Mn}_4(\text{CO})_{18}$ lassen im wesentlichen die Fragmentierungsreaktionen 7, 8a, 8b und 9a, 9b erkennen.



Unter Aufnahmebedingungen des Massenspektrometers tritt CO als häufigstes Fragment auf; die Peaks von Ga_2Mn_4^+ (Intensität 40) und von In_2Mn_4^+ (27; $\text{Mn}^+ = 100$) weisen auf die Stabilität der neuen Metallclustereinheit hin. Bei der Fragmentierung der heteronuclearen, CO-freien Metall-Cluster (8a, 8b) scheint die Abspaltung von Mn favorisiert zu sein. Die Massenspektren der Komplexe $\text{In}_2\text{Mn}_4(\text{CO})_{18} \cdot 2\text{py}$, $\text{In}_2\text{Mn}_4(\text{CO})_{18} \cdot 2\text{CH}_3\text{COCH}_3$ und $\text{Ga}_2\text{Mn}_4(\text{CO})_{18} \cdot 2\text{py}$ zeigen keinen Molekülpeak, sondern als höchsten Massenpeak nur den jeweiligen Massenpeak $\text{M}_2\text{Mn}_4(\text{CO})_{18}^+$ ($\text{M} = \text{Ga}$, In). Hiernach werden die Pyridin- bzw. Aceton-Liganden bevorzugt abgespalten. Die leichte Abspaltbarkeit des Aceton-Liganden geht auch aus der geringen $\nu(\text{CO})$ -Frequenzverschiebung des komplexierten Acetons [12] gegenüber ungebundenem Aceton um 26 cm^{-1} hervor (Tabelle 2). Die IR-Banden im $\nu(\text{CO})$ -Bereich der neu dargestell-

TABELLE 1

RELATIVE HÄUFIGKEIT DER IONEN VON $\text{Ga}_2\text{Mn}_4(\text{CO})_{18}$ UND $\text{In}_2\text{Mn}_4(\text{CO})_{18}$ IM MASSEN-SPEKTRUM^a

Ion	Rel. Häufigkeit		Ion	Rel. Häufigkeit	
	M = Ga	M = In		M = Ga	M = In
$\text{M}_2\text{Mn}_4(\text{CO})^+$	19	30	M_2Mn_4^+	40 ^c	27
$\text{M}_2\text{Mn}_4(\text{CO})_2^+$	18	35	M_2Mn_3^+	47	22
$\text{M}_2\text{Mn}_4(\text{CO})_3^+$	34	26	M_2Mn_2^+	100	37
$\text{M}_2\text{Mn}_4(\text{CO})_4^+$	58	55	M_2Mn^+	37	29
$\text{M}_2\text{Mn}_4(\text{CO})_5^+$	8	12	M_2^+	11 ^c	15
$\text{M}_2\text{Mn}_4(\text{CO})_6^+$	31	38	MMn_3^+	9	28
$\text{M}_2\text{Mn}_4(\text{CO})_7^+$	56	16	MMn_2^+	18	57
$\text{M}_2\text{Mn}_4(\text{CO})_8^+$	68	54	MMn^+	43	73
$\text{M}_2\text{Mn}_4(\text{CO})_9^+$	12	19	M^+	27	100
$\text{M}_2\text{Mn}_4(\text{CO})_{10}^+$	25	17			
$\text{M}_2\text{Mn}_4(\text{CO})_{11}^+$	24	34	$\text{Mn}_2(\text{CO})_9^+$	40 ^d	—
$\text{M}_2\text{Mn}_4(\text{CO})_{12}^+$	59	45	$\text{Mn}_2(\text{CO})_8^+$	21 ^d	—
$\text{M}_2\text{Mn}_4(\text{CO})_{13}^+$	46	18	$\text{Mn}_2(\text{CO})_5^+$	100 ^b	9
$\text{M}_2\text{Mn}_4(\text{CO})_{14}^+$	12	40	$\text{Mn}_2(\text{CO})_4^+$	—	8
$\text{M}_2\text{Mn}_4(\text{CO})_{15}^+$	—	2	$\text{Mn}_2(\text{CO})_2^+$	—	11
$\text{M}_2\text{Mn}_4(\text{CO})_{16}^+$	2	10	$\text{Mn}_2(\text{CO})^+$	11 ^b	—
$\text{M}_2\text{Mn}_4(\text{CO})_{17}^+$	17	23	Mn_2^+	29	36
$\text{M}_2\text{Mn}_4(\text{CO})_{18}^+$	38	38	$\text{Mn}(\text{CO})_5^+$	37	27
			$\text{Mn}(\text{CO})_4^+$	—	32
			$\text{Mn}(\text{CO})_3^+$	—	21
			$\text{Mn}(\text{CO})_2^+$	8	19
			$\text{Mn}(\text{CO})^+$	20	43
			Mn^+	100 ^b	100 ^b
$\text{M}_2\text{Mn}_3(\text{CO})_2^+$	11	—			
$\text{M}_2\text{Mn}_2(\text{CO})_3^+$	21 ^c	—			
$\text{MMn}_2(\text{CO})_7^+$	—	14			
$\text{MMn}_2(\text{CO})_6^+$	—	21			
$\text{MMn}_2(\text{CO})_5^+$	—	17			
$\text{MMn}_2(\text{CO})_4^+$	—	11			
$\text{MMn}(\text{CO})_2^+$	—	12			

^a Messung mit Massenspektrometer CH5 (Varian) bei 70 eV. ^b $\text{Mn}^+ = 100$ gesetzt. ^c Peaks und ^d Peaks können mehrfach zugeordnet werden, wobei die mit ^d gekennzeichneten Peaks auf Grund der im Spektrum erhaltenen Isotopengatter höchstens eine geringere Häufigkeit haben.

ten Verbindungen sind in Tabelle 2 aufgeführt. Über die Interpretation der IR- und Raman-Banden wird getrennt berichtet.

Die IR-Banden von Pyridinlösungen des $\text{In}_2\text{Mn}_4(\text{CO})_{18}$ und des $\text{Ga}_2\text{Mn}_4(\text{CO})_{18}$ im $\nu(\text{CO})$ -Bereich (Tabelle 3) unterliegen charakteristischen zeitlichen Veränderungen; bei der Lösung dieser Verbindungen werden ausserdem zeitabhängige Leitfähigkeiten (Tabelle 4) beobachtet. Beide Effekte sind mit Messergebnissen an anderen Manganpentacarbonylverbindungen [13, 14] in Acetonitril bzw. Dimethylformamid zu erklären. Die Zunahme der Intensität der IR-Banden bei 1902 und 1860 cm^{-1} entfällt auf die Bildung von $\text{Mn}(\text{CO})_5^-$, was einer zeitlichen Zunahme der molaren Leitfähigkeit von $\text{In}_2\text{Mn}_4(\text{CO})_{18}$ und $\text{Ga}_2\text{Mn}_4(\text{CO})_{18}$ entspricht. Wir führen dies darauf zurück, dass in Pyridin Lösungsprozesse nach Gl. 9 ablaufen, wobei $\text{Mn}(\text{CO})_5$ -Liganden nach Erhöhung der KZ 3 auf 4 an M durch Pyridin verdrängt werden. Aufgrund der molaren Leitfähigkeitswerte verlaufen diese Dissoziationsprozesse bei der Ga-Verbindung stärker als bei der analogen In-Verbindung.

TABELLE 2

$\nu(\text{CO})$ -IR-BANDENLAGEN^a (cm^{-1}) HERGESTELLTER FESTKÖRPER IN NUJOL-VERREIBUNGEN
(A = $\text{Ga}_2\text{Mn}_4(\text{CO})_{18}$, B = $\text{In}_2\text{Mn}_4(\text{CO})_{18}$)

A	A · 2py	B	B · 2py	B · 2CH ₃ COCH ₃
2096 st	2082 (sh) 2079 st	2090 st	2077 st	2071 st
2047 m 2035 m	2022 m 2013 m	2042 m 2028 m	2015 m	2023 m
2024 (sh) 2014 st	1992 st 1985 m	2020 (sh) 2012 st 2005 (sh)	1993 (sh) 1987 st	1989 (sh) st
1995 st 1989 m	1976 st 1968 (sh)	1989 st 1984 m 1979 (sh)	1973 st 1965 (sh)	1976 st
1975 m	1952 m-st 1945 m-st	1967 st	1946 st 1943 (sh)	1952 st
1949 st	1923 m-st 1914 st	1938 st	1912 m 1905 st	1924 st
1924 m 1921 (sh)	1899 st 1891 m-st	1912 m 1905 m	1896 m 1889 st	1894 st 1684 ^b 1240 ^b

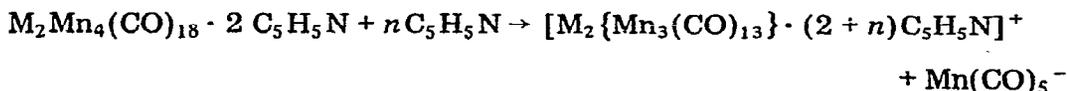
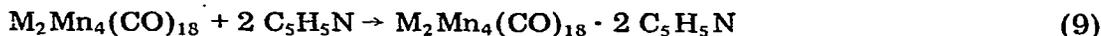
^a Messung mit IR-Spektrograph, Modell 180 (Perkin-Elmer). ^b Zuordnung 1684 cm^{-1} $\nu(\text{CO})$, 1240 cm^{-1} $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{C})$ Aceton-Ligand, 1710 cm^{-1} $\nu(\text{CO})$, 1225 cm^{-1} $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{C})$ Aceton.

TABELLE 3

IR-MESSUNGEN AN PYRIDINLÖSUNGEN VON $\text{Ga}_2\text{Mn}_4(\text{CO})_{18}$ UND $\text{In}_2\text{Mn}_4(\text{CO})_{18}$ BEI RAUMTEMPERATUR IM $\nu(\text{CO})$ -BANDENBEREICH BEI EINER KONZENTRATION VON $c \sim 2 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$

Verbindung	Zeit ^a (min)	IR-Bandenlagen (cm^{-1}) ^b
$\text{Ga}_2\text{Mn}_4(\text{CO})_{18}$	10–12	2127 vw, 2075 w, 2033 w, 1993 st, 1980 m(sh) 1931 m, 1902 st, 1860 st
$\text{Ga}_2\text{Mn}_4(\text{CO})_{18}$	60–62	2040 w, 2008 w, 1998 w, 1931 m, 1902 v st, 1860 v st
$\text{In}_2\text{Mn}_4(\text{CO})_{18}$	10–12	2081 vw, 2071 m, 2031 w, 1989 v st, 1975 m(sh), 1947 m, 1902 m, 1866 m(sh)

^a Nach Ansetzen der Lösungen. ^b Messung mit IR-Spektrograph, Modell 180 (Perkin-Elmer).



(M = In, Ga)

Das Absinken der molaren Leitfähigkeit von Pyridinlösungen von $\text{M}_2\text{Mn}_4(\text{CO})_{18}$ nach längerer Messzeit beruht schliesslich auf der Zersetzung der Komplexe, was auch an der Farbverblassung solcher Lösungen sichtbar wird.

Diese Experimente entsprechen der Beobachtung, dass die $\text{Mn}(\text{CO})_5^-$ -Reste

TABELLE 4

LEITFÄHIGKEITSMESSUNGEN AN $\text{In}_2\text{Mn}_4(\text{CO})_{18}$ UND $\text{Ga}_2\text{Mn}_4(\text{CO})_{18}$ IN PYRIDIN (ZELLKONSTANTE 1.42 cm^{-1} ; $c(\text{Ga}_2\text{Mn}_4(\text{CO})_{18}) 1.94 \times 10^{-3}$, $c(\text{In}_2\text{Mn}_4(\text{CO})_{18}) 9.47 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$; TEMPERATUR 20°)

$\text{Ga}_2\text{Mn}_4(\text{CO})_{18}$	$t(\text{min})$									
	10	12	16	30	40	50	60	70	80	90
$\Lambda_m(\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1})$	20.0	22.2	26.8	35.4	39.9	42.1	43.9	44.6	41.4	36.9
Nach 80 Minuten Messzeit wird die tiefgelbe Lösung von $\text{Ga}_2\text{Mn}_4(\text{CO})_{18}$ trübe und die Lösungsfarbe verblasst.										
$\text{In}_2\text{Mn}_4(\text{CO})_{18}$	$t(\text{min})$									
	9	23	39	74						
$\Lambda_m(\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1})$	1.1	1.5	1.5	5.7						
Nach einer Stunde Messzeit beginnt die Entfärbung der tiefroten Lösung von $\text{In}_2\text{Mn}_4(\text{CO})_{18}$ in Pyridin.										

in $\text{M}_2\text{Mn}_4(\text{CO})_{18}$ unter geeigneten Reaktionsbedingungen substituierbar sind [15].

Experimentelles

Für die Umsetzungen wurden analysenreine Ausgangsstoffe und mit Argon gesättigte, wasserfreie Lösungsmittel verwendet. Die Bombenrohre aus Glas hatten, wenn nicht anders angegeben, eine Länge von 80 mm und einen Durchmesser von 10 bis 15 mm. Sie wurden vor der Füllung ausgeheizt, mit Argon gefüllt, nach der Beschickung mit flüssigem Stickstoff gekühlt, evakuiert und zugeschmolzen. Die Identität der auf verschiedenen Wegen erhaltenen Produkte gleicher Zusammensetzung wurde durch Vergleich der IR- und Raman-Aufnahmen sichergestellt.

Darstellung von Indiummangancarbonylen

Methode 1. Ein 100 mm langes Bombenrohr vom Innendurchmesser 15 mm, das in der Mitte verengt war und das Rohr in zwei miteinander in Verbindung stehende gleich grosse Kammern teilte, wurde mit 1.5 g (13 mMol) In-Spänen, 3.0 g (8 mMol) $\text{Mn}_2\text{CO}_{10}$ und 1.5 ml Xylol gefüllt, zugeschmolzen und in einem Vertikalröhrenofen einen Monat auf 150° erhitzt. Danach war im schmelzflüssigen Reaktionsgemisch neben unumgesetztem In ein rubinroter Festkörper zu sehen. Zur Abtrennung der schmelzflüssigen Substanzen vom Festkörper wurde die Schmelze durch Verengung des Bombenrohrs abdekantiert. Nach Abkühlung des Bombenrohr auf Raumtemperatur befanden sich rubinrote Kristalle mit anhaftendem unumgesetzter In in der einen, die orangefarbene erstarrte Schmelzflüssigkeit war in der anderen Kammer. Das Bombenrohr wurde an der Verengung geöffnet und der Inhalt der beiden Kammern getrennt untersucht.

(a). Der Inhalt der Kammer mit dem roten Festkörper wurde zur Reinigung von anhaftendem $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ mit Petroläther (Kp. $30-60^\circ$) extrahiert. Der Extraktionsrückstand bestand aus einem Gemisch rubinroter Kristalle und

In-Metall. Die Kristalle, oftmals mit 1 cm Kantenlänge, wurden durch Auslesen vom In-Metall abgetrennt. Ausbeute an $\text{In}_2\text{Mn}(\text{CO})_{18}$ 2.2 g (57%, bez. auf $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$), (Gef.: C, 22.74; In, 24.09; Mn, 23.16; O, 30.25. $\text{C}_{18}\text{O}_{18}\text{Mn}_4\text{In}_2$ ber.: C, 22.65; In, 24.08; Mn, 23.05; O, 30.20%).

(b). Der Inhalt der Kammer mit dem orangefarbenen Produkt wurde durch Digerieren mit Petroläther von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ befreit; als Rückstand hinterbleiben 1.1 g (31%, bez. auf $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$) orangefarbenes $\text{In}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_3$ (Gef.: C, 25.84; In, 16.16; Mn, 23.22; O, 34.78. $\text{C}_{15}\text{O}_{15}\text{Mn}_3\text{In}$ ber.: C, 25.75; In, 16.41; Mn, 23.58; O, 34.26%).

Methode 2. In einem 10 ml Schlenkrohr mit Rückflusskühler wurde ein Gemisch aus 1.0 g (9 mMol) In-Spänen, 2.0 g (5 mMol) $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ und 2 ml Xylol 48 Stunden bei einer Heizbadtemperatur von 160° unter N_2 -Schutzgasatmosphäre erhitzt. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgte gemäss Methode 1. Ausbeute $\text{In}_2\text{Mn}_4(\text{CO})_{18}$ 0.2 g (8%, bez. auf $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$), (Gef. C, 22.54. $\text{C}_{18}\text{O}_{18}\text{Mn}_4\text{In}_2$ ber.: C, 22.65%).

Methode 3. In einem Bombenrohr wurde 2.0 g (17 mMol) In-Späne mit 5.9 g (10 mMol) $\text{Hg}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ in Gegenwart von 1.5 ml Xylol bei $180\text{--}190^\circ$ 7 Tage zur Reaktion gebracht. Danach wurde Xylol im Vakuum abdestilliert. Ausbeute nach Kristallauslese 3.9 g (82%, bez. auf $\text{Hg}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$), (Gef. C, 22.58. $\text{C}_{18}\text{O}_{18}\text{Mn}_4\text{In}_2$ ber.: C, 22.65%).

Methode 4. In einem Bombenrohr wurden 2.0 g (17 mMol) In-Späne, 2.0 g (10 mMol) Quecksilber und 3.9 g (10 mMol) $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ unter Zusatz von 2 ml Xylol bei 180° 7 Tage umgesetzt und wie bei Methode 3 aufgearbeitet. Ausbeute 3.5 g (74%, bez. auf $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$), (Gef. C, 22.46. $\text{C}_{18}\text{O}_{18}\text{Mn}_4\text{In}_2$, ber.: C, 22.65%).

Methode 5. 0.7 g (1 mMol) $\text{In}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_3$ wurden mit 0.5 ml Xylol im Bombenrohr auf 180° 8 Tage erhitzt. $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ wurde mit Petroläther entfernt. Ausbeute 0.02 g (5%, bez. auf $\text{In}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_3$) (Gef. C, 22.28. $\text{C}_{18}\text{O}_{18}\text{Mn}_4\text{In}_2$ ber.: C, 22.65%).

Methode 6. 1.5 g (13 mMol) In-Späne wurden in einem Bombenrohr mit 3.5 g (8 mMol) $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ in Gegenwart von 2 ml Xylol bei 125° 3 Wochen umgesetzt. Die Aufarbeitung erfolgte gemäss Ref. 3. Die Bildung von $\text{In}_2\text{Mn}_4(\text{CO})_{18}$ wurde nicht beobachtet. Ausbeute 2.6 g (73%, bez. auf $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$), (Gef. C, 25.63. $\text{C}_{15}\text{O}_{15}\text{Mn}_3\text{In}$ ber. C, 25.75%).

TG/DTA-Untersuchung von $\text{In}_2\text{Mn}_4(\text{CO})_{18}$ unter N_2 . TG-Verlust von $\text{In}_2\text{Mn}_4(\text{CO})_{18}$ zwischen 228 und 306° : 52.4% (ber. für den Verlust von 18 CO: 52.85% CO, bez. auf $\text{In}_2\text{Mn}_4(\text{CO})_{18}$). Kohlenstoffgehalt des Zersetzungsrückstandes <1%. Endotherme Maxima der DTA-Kurve lagen bei 266° und 289° .

Darstellung von $\text{Ga}_2\text{Mn}_4(\text{CO})_{18}$

Methode 1. 3.0 g (8 mMol) $\text{Mn}_2\text{CO}_{10}$ und 1.0 g (14 mMol) Ga wurden in einem Bombenrohr 2 Wochen bei 170° erhitzt. Abtrennung und Reinigung erfolgten gemäss Ref. 3. Ausbeute 0.4–0.6 g (25–36%, bez. auf $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$), (Gef. C, 25.12; Ga, 16.03; Mn, 25.33. $\text{C}_{18}\text{O}_{18}\text{Mn}_4\text{Ga}_2$, ber.: C, 25.04; Ga, 16.15, Mn, 25.45%). Die roten Kristalle sind aufgrund röntgenographischer Untersuchungen isomorph mit der homologen Indiumverbindung $\text{In}_2\text{Mn}_4(\text{CO})_{18}$

Methode 2. In einem Bombenrohr wurden 1.0 g (14 mMol) Ga und 5.9 g (10 mMol) $\text{Hg}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ in Gegenwart von 2 ml Xylol bei 190° 7 Tage zur

Reaktion gebracht und die roten Kristalle durch Kristallauslese von unumgesetztem Gallium, gebildetem Quecksilber und anderen Zersetzungsprodukten abgetrennt. Ausbeute 1.5 g (35%, bez. auf $\text{Hg}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$), (Gef. C, 24.93. $\text{C}_{18}\text{O}_{18}\text{Mn}_4\text{Ga}_2$ ber. C, 25.04%).

Methode 3. Entsprechend Methode 2 wurde 1.0 g (14 mMol) Ga, 2.0 g (10 mMol) Quecksilber und 3.9 g (10 mMol) $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ in einem Bombenrohr umgesetzt. Ausbeute der ausgelesenen Kristalle von $\text{Ga}_2\text{Mn}_4(\text{CO})_{18}$ 1.1 g (51%, bez. auf $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$), (Gef. C, 25.14. $\text{C}_{18}\text{O}_{18}\text{Mn}_4\text{Ga}_2$ ber.: C, 25.04%).

TG/DTA-Untersuchung von $\text{Ga}_2\text{Mn}_4(\text{CO})_{18}$. TG-Verlust von $\text{Ga}_2\text{Mn}_4(\text{CO})_{18}$ zwischen 240 und 310° : 59.1% (ber. für den Verlust von 18 CO: 58.40% CO, bez. auf $\text{Ga}_2\text{Mn}_4(\text{CO})_{18}$). Kohlenstoffgehalt des Zersetzungsrückstandes <1%. Die DTA-Kurve zeigte bei 250° ein endothermes Maximum.

Umsetzung von $\text{In}_2\text{Mn}_4(\text{CO})_{18}$ und $\text{Ga}_2\text{Mn}_4(\text{CO})_{18}$ mit Pyridin

$\text{In}_2\text{Mn}_4\text{CO}_{18}$. 0.9 g (1 mMol) $\text{In}_2\text{Mn}_4(\text{CO})_{18}$ lösten sich bei Raumtemperatur in 250 ml Pyridin mit roter Lösungsfarbe. Das Lösungsmittel wurde sofort im Wasserstrahlpumpenvakuum abdestilliert und der feste ziegelrote Rückstand der Zusammensetzung $\text{In}_2\text{Mn}_4(\text{CO})_{18} \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (Gef.: C, 31.24; H, 1.06; N, 2.57. $\text{C}_{28}\text{O}_{18}\text{H}_{10}\text{Mn}_4\text{In}_2\text{N}$ ber.: C, 30.22; H, 0.90; N, 2.52%) im Ölpumpenvakuum bei -35° getrocknet.

$\text{Ga}_2\text{Mn}_4(\text{CO})_{18}$. 0.8 g (1 mMol) $\text{Ga}_2\text{Mn}_4(\text{CO})_{18}$ wurden bei Raumtemperatur in 250 ml Pyridin gelöst. Die Aufarbeitung des gelben Reaktionsgemisches erfolgte wie vorstehend. Das gelbe, feste Produkt hatte die Zusammensetzung $\text{Ga}_2\text{Mn}_4(\text{CO})_{18} \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (Gef.: C, 32.68; H, 1.31; N, 3.03. $\text{C}_{28}\text{O}_{18}\text{H}_{10}\text{Mn}_4\text{InN}$ ber.: C, 32.89; H, 0.98; N, 2.74%).

Umsetzung von $\text{In}_2\text{Mn}_4(\text{CO})_{18}$ mit Aceton

0.9 g (1 mMol) $\text{In}_2\text{Mn}_4(\text{CO})_{18}$ wurden in 100 ml Aceton gelöst. Aus den roten Lösung fiel sofort ein roter Niederschlag aus, der nach Kühlung auf 0° abfiltriert wurde. Die Trocknung des Festkörpers $\text{Ga}_2\text{Mn}_4(\text{CO})_{18} \cdot 2\text{CH}_3\text{COCH}_3$ (Gef. C, 27.13; H, 1.18. $\text{C}_{24}\text{O}_{20}\text{H}_{12}\text{Mn}_4\text{Ga}_2$ ber.: C, 26.93; H, 1.12%) erfolgte in Wasserstrahlpumpenvakuum bei 0°.

Umsetzung von Thallium mit $\text{Hg}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ bzw. Hg und $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$

Bei Reaktionstemperaturen zwischen 120–210° wurden 2.04 g (10 mMol) Tl in einer Versuchreihe mit 5.9 g (10 mMol) $\text{Hg}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ und einer weiteren Versuchreihe mit 2.0 g (10 mMol) Quecksilber und 3.9 g (10 mMol) $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ jeweils mit einer Reaktionsdauer von 3 Wochen umgesetzt. In beiden Fällen hinterblieb neben Thallium nur $\text{Hg}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$.

Umsetzung von Quecksilber mit $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ im Bombenrohr

3.9 g (10 mMol) $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, 2.0 g (10 mMol) Hg und 2 ml Xylol werden bei 170° 7 Tage zur Reaktion gebracht. Aus dem gelben Reaktionsgemisch wird $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ durch Auswaschen mit Petroläther entfernt. Der Rückstand der nadel-förmigen, strohgelben Kristalle hat die Zusammensetzung $\text{Hg}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ (Gef. C, 20.24; Mn, 18.68. $\text{C}_{10}\text{O}_{10}\text{Mn}_2\text{Hg}$ ber.: C, 20.34; Mn, 18.60%). Ausbeute 5.5 g (93%, bez. auf $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$).

Dank

Wir danken Prof. Dr. F. Huber für die grosszügige Förderung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 J.M. Burlitch, Chem. Commun., (1968) 887.
- 2 R.D. Clossen, J. Kozikowski und T.H. Coffield, J. Org. Chem., 22 (1957) 598.
- 3 H.-J. Haupt und F. Neumann, Z. Anorg. Allg. Chem., 394 (1972) 67.
- 4 H.-J. Haupt und F. Neumann, J. Organometal. Chem., 33 (1971) C56.
- 5 W. Hieber und W. Schropp, Chem. Ber., 93 (1960) 455.
- 6 H.-J. Haupt und H. Preut, unveröffentlicht.
- 7 R.C. Job und M.D. Curtis, Inorg. Chem., 12 (1973) 2514.
- 8 D.V. Korol'kov und H. Miessner, Z. Phys. Chem. (Leipzig), 253 (1973) 25
- 9 D.R. Bidinosti und N.S. McIntyre, Chem. Commun., (1966) 555.
- 10 E.O. Fischer, E. Offhaus, J. Müller und D. Nöthe, Chem. Ber., 105 (1972) 3027.
- 11 J.G. de Jong, S.C. Srinivasan und D.R. Wiles, Canad. J. Chem., 47 (1969) 1327.
- 12 B.P. Susz und P. Chalendon, Helv. Chim. Acta, 41 (1958) 1332.
- 13 J.M. Burlitch, J. Amer. Chem. Soc., 91 (1969) 4562.
- 14 A.T.T. Hsieh und M.J. Mays, Chem. Commun., (1971) 1234.
- 15 H.-J. Haupt und F. Neumann, unveröffentlicht.