

DARSTELLUNG VON $Y_2Pb[Mn(CO)_5]_2$ ($Y = Cl, Br; C_6H_5$); ZERFALL VON $Br_2Pb[Mn(CO)_5]_2$ UND REDISTRIBUTIONSREAKTION VON $(CH_3)_3Pb[Mn(CO)_5]$

HANS-JÜRGEN HAUPT, WOLFGANG SCHUBERT und FRIEDO HUBER

Lehrstuhl für Anorganische Chemie der Universität Dortmund (Deutschland)

(Eingegangen den 28. September 1972)

SUMMARY

$Cl_2Pb[Mn(CO)_5]_2$ and $Br_2Pb[Mn(CO)_5]_2$ could be synthesized by the reaction of $(C_6H_5)_2Pb[Mn(CO)_5]_2$ with Cl_2 and Br_2 in chloroform; $(C_6H_5)_2Pb[Mn(CO)_5]_2$ has been prepared with the "alkali salt method" from $(C_6H_5)_2PbCl_2$ and $NaMn(CO)_5$; it is isomorphous with $(C_6H_5)_2Sn[Mn(CO)_5]_2$ (space group $P2_1/c$). $Br_2Pb[Mn(CO)_5]_2$ decomposes in acetone solution to give $PbBr_2$ and $Mn_2(CO)_{10}$. $(CH_3)_3Pb[Mn(CO)_5]$ redistributes in THF solution to give $(CH_3)_2Pb[Mn(CO)_5]_2$ and $Pb(CH_3)_4$.

ZUSAMMENFASSUNG

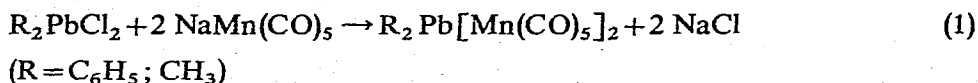
$Cl_2Pb[Mn(CO)_5]_2$ und $Br_2Pb[Mn(CO)_5]_2$ konnten durch Umsetzung von $(C_6H_5)_2Pb[Mn(CO)_5]_2$ mit Cl_2 bzw. Br_2 in Chloroform dargestellt werden; $(C_6H_5)_2Pb[Mn(CO)_5]_2$ wurde nach der "Alkalisalzmethode" aus $(C_6H_5)_2PbCl_2$ und $NaMn(CO)_5$ gewonnen; es ist isomorph mit $(C_6H_5)_2Sn[Mn(CO)_5]_2$ (Raumgruppe $P2_1/c$). $Br_2Pb[Mn(CO)_5]_2$ zerfällt in Acetonlösung in $PbBr_2$ und $Mn_2(CO)_{10}$. $(CH_3)_3Pb[Mn(CO)_5]$ unterliegt in THF-Lösung einer Redistributionsreaktion zu $(CH_3)_2Pb[Mn(CO)_5]_2$ und $Pb(CH_3)_4$.

EINLEITUNG

Versuche zur Darstellung von Verbindungen des Typs $X_{4-n}Pb[Mn(CO)_5]_n$ ($n = 1, 2, 3$; $X = \text{Halogen}$), von denen Ge- und Sn-Analoga bekannt sind, waren bisher erfolglos^{1,2}. Obschon dies wegen der Abnahme der Mn-M-Bindungsstärke in der Reihe $Mn-Ge \geq Mn-Sn \gg Mn-Pb^3$ und wegen der generellen Instabilität von Blei-(IV)-Verbindungen des Typs PbX_4 zunächst verständlich erscheinen konnte, reizte es uns zu untersuchen, ob nicht doch Verbindungen des Typs $X_{4-n}Pb[Mn(CO)_5]_n$ bei Wahl geeigneter Darstellungsverfahren und Reaktionsbedingungen zu erhalten sind. Dazu erschien es sinnvoll, als Ausgangsmaterial das bisher noch nicht beschriebene $(C_6H_5)_2Pb[Mn(CO)_5]_2$ darzustellen. Darüber hinaus wollten wir die Bildung des bei der Reaktion von $(CH_3)_3PbCl$ mit $NaMn(CO)_5$ neben $(CH_3)_3Pb[Mn(CO)_5]$ entstehenden $(CH_3)_2Pb[Mn(CO)_5]_2$ ¹ aufklären.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Mit der "Alkalisalzmethode", die Gorsich¹ zur Gewinnung der ersten Organobleimangancarbonyle verwendete, stellten wir gemäss Gl. (1) das bisher noch nicht beschriebene Diphenylblei-bis(manganpentacarbonyl), ferner zu Vergleichszwecken die analoge Dimethylbleiverbindung¹ her:



Wir charakterisierten sie durch Elementaranalyse, osmometrische Molekulargewichtsbestimmung in Benzol, thermogravimetrische und—im Falle des (CH₃)₂Pb[Mn(CO)₅]₂—NMR-spektroskopische Untersuchung. Die an Lösungen der orangefarbenen, monomeren Verbindungen gemessenen IR-Spektren (vgl. Tabelle 1) wiesen weitgehende Ähnlichkeit mit den analogen Organozinnmangancarbonylen^{4,5} auf, so dass für sie gleichfalls C_{2v}-Symmetrie⁶ diskutiert werden kann. Darüber hinaus waren Einkristallaufnahmen von (C₆H₅)₂Pb[Mn(CO)₅]₂ mit solchen von (C₆H₅)₂Sn[Mn(CO)₅]₂ deckungsgleich, so dass die Bleiverbindung die gleiche Raumgruppe P2₁/c hat wie das strukturmässig bekannte (C₆H₅)₂Sn[Mn(CO)₅]₂⁷. Aufgrund der Isomorphie ist mit Sicherheit anzunehmen, dass Pb wie Sn vier Bindungen mit tetraedrischem Winkel knüpft. In (C₆H₅)₂Pb[Mn(CO)₅]₂ kann aber wegen des grösseren kovalenten Radius des Pb eine geringere Abweichung vom Tetraederwinkel als bei (C₆H₅)₂Sn[Mn(CO)₅]₂ (C-Sn-C = 100°; Mn-Sn-Mn = 117°) erwartet werden, deren Ursache in der räumlichen Ausdehnung der Mn(CO)₅-Reste gesehen wird.

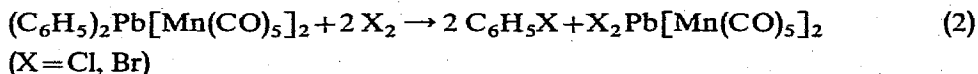
TABELLE 1

IR-FREQUENZEN (in cm⁻¹) DER ν(CO)-SCHWINGUNGEN VON R₂Pb[Mn(CO)₅]₂ (R = CH₃, C₆H₅) UND Br₂Pb[Mn(CO)₅]₂
w = sehr schwach, m = mittel, st = stark, v st = sehr stark, (sh) = Schulter.

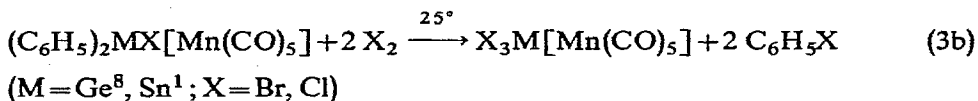
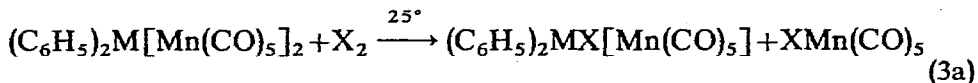
Substanz	Technik	Bandenlage (Intensität) ^c
(CH ₃) ₂ Pb[Mn(CO) ₅] ₂	CH ₂ Cl ₂ ^a	2094 m, 2066 st, 1998 st, 1977 m
(C ₆ H ₅) ₂ Pb[Mn(CO) ₅] ₂	CH ₂ Cl ₂ ^a	2100 w, 2072 st, 2008 v st, 1974 st
(CH ₃) ₂ Pb[Mn(CO) ₅] ₂	Nujol ^a	2096 m, 2055 st, 2018 m, 1999 st, 1991 v st, 1986 st, 1971 st, 1961 st
(C ₆ H ₅) ₂ Pb[Mn(CO) ₅] ₂	Nujol ^a	2098 m, 2076 st, 2069 st, 2066 m (sh), 2044 w (sh), 2032 m, 2016 m (sh), 2008 v st, 1996 st, 1982 st, 1975 st
Br ₂ Pb[Mn(CO) ₅] ₂	Nujol ^b	2128 m, 2105 m, 2096 st, 2066 w, 2050 (sh), 2031 v st, 2008 v st, 1970 (sh)

^a Messgerät Perkin-Elmer 325. ^b Messgerät Perkin-Elmer 180. ^c Geschätzte Intensität.

Die Darstellung von Verbindungen des Typs $X_2Pb[Mn(CO)_5]_2$ ($X = Cl, Br$), die wie analoge Blei(IV)-Verbindungen mit anderen Carbonylmetallaten unbekannt sind, versuchten wir mit der Direkthalogenierung nach Gl. (2), obgleich dieses Vorhaben problematisch erschien; es war nämlich berichtet worden, dass Umsetzungen



von $(C_6H_5)_2M[Mn(CO)_5]_2$ ($M = Ge, Sn$) mit Cl_2 bzw. Br_2 ^{1,8} zunächst gemäss Gl. (3a) zur Spaltung einer M–Mn-Bindung führen und dass dann erst Substitution der Phenylreste unter Erhaltung der verbliebenen M–Mn-Bindung gemäss Gl. (3b) folgt,

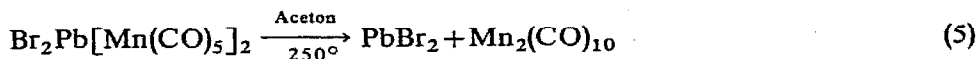


ferner, dass $(C_2H_5)_2Pb[Mn(CO)_5]_2$ mit Cl_2 , $ClMn(CO)_5$ und Organobleiverbindungen ergibt¹. Im Gegensatz dazu wird in $(C_2H_5)_3Pb[Mn(CO)_5]$ durch Cl_2 gemäss Gl. (4) ein organischer Rest ohne Spaltung der Pb–Mn-Bindung substituiert².



Wir konnten nun die Umsetzung gemäss Gl. (2) bei einer Reaktionstemperatur von -60° in $CHCl_3$ als Lösungsmittel realisieren und erhielten dabei gelbes $Cl_2Pb[Mn(CO)_5]_2$ und orangefarbenes $Br_2Pb[Mn(CO)_5]_2$. Die Zusammensetzung der beiden Substanzen wurde durch Elementaranalyse festgelegt. Sie sind recht zersetzlich und besonders im trockenen Zustand bei Einwirkung von Licht, Luft und Lösungsmitteldämpfen (Aceton, Methanol) sehr schwierig zu handhaben. Als Zersetzungstemperatur ergab sich nach TG/DTA-Untersuchung unter N_2 -Atmosphäre für $Br_2Pb[Mn(CO)_5]_2$ 67° , für $Cl_2Pb[Mn(CO)_5]_2$ 88° . Auf Grund des IR-Spektrums von $Br_2Pb[Mn(CO)_5]_2$ (vgl. Tabelle 1) und von Vergleichsspektren enthielt das Produkt kein $Mn_2(CO)_{10}$ und $BrMn(CO)_5$. Die IR-Banden dieser beiden zuletzt genannten Produkte wurden jedoch zunehmend nachweisbar, wenn eine Nujol-Verreibung von $Br_2Pb[Mn(CO)_5]_2$ mehrmals hintereinander gemessen wurde.

Für die Formulierung $Br_2Pb[Mn(CO)_5]_2$ lieferte die Untersuchung des Zerfalls in Aceton eine zusätzliche Sicherung; als Zerfallsprodukte konnten wir dabei $PbBr_2$ (Ausbeute nach Gl. (5): 97%) und $Mn_2(CO)_{10}$ isolieren; geringe Mengen $BrMn(CO)_5$ waren schon im Ausgangsprodukt enthalten. Da im Lösungsmittel auch gaschromatographisch keine weiteren Folgeprodukte nachzuweisen waren, lässt sich der Zerfall gemäss Gl. (5) formulieren:

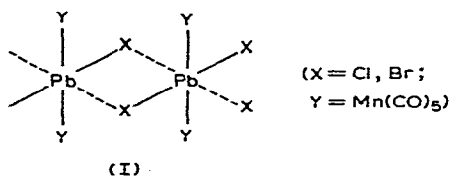


Der eigentliche Reaktionsweg verläuft, wie sich aus den Farbänderungen von orangefarben über rot und olivgrün—mit zeitweiser Schwarzfärbung—nach gelb folgern lässt, vermutlich über Zwischenstufen. Da sich die Verbindungen $X_2Pb[Mn-$

$(\text{CO})_5]_2$ in Gegenwart von Acetondämpfen rot färben und Komplexbildungsreaktionen von Organobleiverbindungen mit Aceton bekannt sind⁹, vermuten wir, dass Komplexbildung mit Aceton den als innere Redoxreaktion zu verstehenden Zerfall einleitet. Die Ursache für den Zerfall des $\text{Br}_2\text{Pb}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ in Acetonlösung in die thermodynamisch stabileren Folgeprodukte PbBr_2 und $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ kann in der geringen Stärke der Pb–Mn-Bindung gesucht werden, ferner im hohen Oxydationspotential von Blei(IV), das die Oxydation von $\text{Mn}(\text{CO})_5^-$ zu $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ bewirkt. Dadurch wird auch die Sonderstellung der Bleiverbindungen des Typs $\text{X}_2\text{M}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) gegenüber den analogen Zinnverbindungen hinsichtlich thermischer Stabilität und Beständigkeit in Lösungen erklärt; die Zinnverbindungen sind thermisch erheblich stabiler, Zersetzungsreaktionen gemäss Gl. (5) sind unter vergleichbaren Bedingungen nicht bekannt¹⁰.

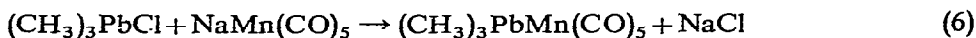
Wegen der unterschiedlichen Ergebnisse der Direkthalogenierung von $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{M}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ bei den Bleiverbindungen ($\text{M}=\text{Pb}$) einerseits—Substitution zweier Phenylreste unter Erhaltung der beiden Pb–Mn-Bindungen— und den Verbindungen mit $\text{M}=\text{Ge}$ bzw. Sn andererseits—zunächst Substitution einer M–Mn-, dann erst von zwei Phenylresten—liesse sich ebenfalls auf eine Ausnahmesituation im Falle von $\text{M}=\text{Pb}$ schliessen; ein Vergleich sollte aber erst dann angestellt werden, wenn der Verlauf der Halogenierungen von $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{M}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ ($\text{M}=\text{Ge}, \text{Sn}$) unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen überprüft ist.

Im festen $\text{X}_2\text{Pb}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ nehmen wir Halogenbrücken gemäss Struktur-

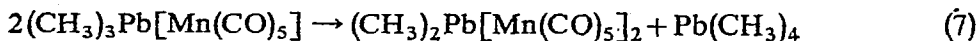


modell (I) an. Dieser Vorschlag überträgt die durch Röntgenstrukturanalyse aufgeklärten Verhältnisse in $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PbCl}_2$ ¹¹ auf $[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2\text{PbX}_2$ und berücksichtigt die Tendenz der $(\text{C}_6\text{H}_5)_{4-n}\text{PbX}_n$ -Verbindungen ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$), im Gegensatz zu den Verhältnissen bei analogen Zinnverbindungen grundsätzlich Halogenbrücken auszubilden¹².

Bei der Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{PbCl}$ mit $\text{NaMn}(\text{CO})_5$ in THF im Molverhältnis 1/1 nach Gl. (6) erhielt Gorsich¹ neben $(\text{CH}_3)_3\text{Pb}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ auch $(\text{CH}_3)_2\text{Pb}$ -



$[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ in Ausbeuten bis 22%, konnte jedoch dessen Bildung nicht deuten. Wir wiederholten diese Umsetzung und fanden gleichfalls die beiden Produkte; NMR-spektroskopisch zeigte sich, dass darüber hinaus neben $(\text{CH}_3)_3\text{Pb}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ (τ 8.99 ppm) und $(\text{CH}_3)_2\text{Pb}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ (τ 8.42 ppm) als weitere Organobleiverbindung $(\text{CH}_3)_4\text{Pb}$ (τ 9.30 ppm) gebildet wird. Dies legte den Schluss nahe, dass das nach Gl. (6) primär gebildete $(\text{CH}_3)_3\text{Pb}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ gemäss Gl. (7) einer Redistributionsreak-



tion unterliegt. Dass diese Annahme richtig ist, überprüften wir durch Erhitzen von in THF gelöstem $(\text{CH}_3)_3\text{Pb}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ unter Rückfluss; wir fanden mittels NMR-Spektroskopie, dass auch hierbei $(\text{CH}_3)_4\text{Pb}$ (τ 9.30 ppm) und $(\text{CH}_3)_2\text{Pb}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ (τ 8.42 ppm) entstanden. Diese Redistributionsreaktion entspricht derjenigen von $(\text{R}_3\text{Pb})_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{13}$ und von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{L})\text{Sn}(\text{CH}_3)_3^{14}$, (L = z.B. $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{P}(\text{OCH}_2)_3\text{CCH}_3$) bei denen ebenfalls $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ bzw. $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ auftritt und ferner denen anderer Trimethylbleiverbindungen R_3PbX (X = z.B. Cl, Br)¹⁵.

Bei Versuchen zur Ermittlung des Zeitgesetzes der Redistributionsreaktion nach Gl. (7) stellte sich heraus, dass auch $(\text{CH}_3)_2\text{Pb}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ in polaren Lösungsmitteln in geringem Umfang u.a. unter Rückbildung von $(\text{CH}_3)_3\text{Pb}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ zerfällt. Diese Nebenreaktion ist derzeit Gegenstand weiterer Untersuchungen.

EXPERIMENTELLES

Die Experimente wurden unter Argon in trockenen Lösungsmitteln unter ständigem kräftigen Rühren durchgeführt. CHCl_3 wurde über P_4O_{10} getrocknet. Das thermische Verhalten wurde mit einem Mettler-Thermoanalyser (Aufheizgeschwindigkeit $4^\circ/\text{min}$; Substanzmengen ca. 50 mg; Atmosphärendruck, strömender Stickstoff, 5 l/h) verfolgt.

1. Umsetzungen von R_2PbCl_2 mit $\text{NaMn}(\text{CO})_5$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_3$)

Darstellung von $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Pb}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$. 10.8 g (50 mMol) $\text{NaMn}(\text{CO})_5$, gelöst in 150 ml THF, wurden bei 25° tropfenweise zu einer Suspension von 10.3 g (24 mMol) $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PbCl}_2$ in 150 ml THF gegeben. Nach Zugabe von einem Drittel der $\text{NaMn}(\text{CO})_5$ -Lösung färbte sich die Lösung der Reaktionsmischung orange. Das THF wurde nach 2 Stunden im Wasserstrahlpumpenvakuum abdestilliert, der Rückstand zur Abtrennung des Reaktionsproduktes von NaCl mit Cyclohexan bei 40° digeriert und die Cyclohexanlösung nach dem Abfiltrieren zur Trockene eingengt; der orangefarbene Rückstand wurde aus wenig Cyclohexan und Petroläther (Kp. $30\text{--}50^\circ$) umkristallisiert. Ausbeute: 14.7 g (79% bez. auf $\text{NaMn}(\text{CO})_5$) orangefarbene Kristalle, Zers. $> 120^\circ$. (Gef.: C, 35.19; H, 1.48; Mn, 14.60; Pb, 27.90%; Mol.-Gew. osmometr. in Benzol bei 37° , 733. $\text{C}_{22}\text{H}_{10}\text{Mn}_2\text{O}_{10}\text{Pb}$ ber.: C, 35.17; H, 1.34; Mn, 14.62; Pb, 27.57%; Mol.-Gew., 751.38.) $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Pb}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ löst sich in polaren und unpolaren Lösungsmitteln gelb bis orangefarben.

Darstellung von $(\text{CH}_3)_2\text{Pb}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$. Das nach 1.5 Stunden Reaktionszeit wie vorstehend aus 8.8 g (40 mMol) $\text{NaMn}(\text{CO})_5$ in 150 ml THF und 6.1 g (20 mMol) $(\text{CH}_3)_2\text{PbCl}_2$ in 200 ml THF erhaltene Produkt wurde zur Abtrennung von NaCl und unumgesetztem $(\text{CH}_3)_2\text{PbCl}_2$ mehrmals mit heissem Petroläther (Kp. $60\text{--}80^\circ\text{C}$) digeriert. Die Petrolätherlösungen wurden filtriert, die Filtrate vereinigt und bis zur beginnenden Kristallisation eingengt. Zur Vervollständigung der Produktabscheidung wurde die restliche Lösung bei 5° zur weiteren Kristallisation aufbewahrt. Ausbeute: 4.1 g (32% bez. auf $\text{NaMn}(\text{CO})_5$) orangefarbenes Produkt, Zers. $> 96^\circ$ mit Aufschmelzen bei 109.5° ($108\text{--}110^\circ$ nach Ref. 1) (Gef.: C, 23.15; H, 0.92%; Mol.-Gew. osmometr. in Benzol bei 37° , 656. $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{Mn}_2\text{O}_{10}\text{Pb}$ ber.: C, 22.98; H, 0.96%; Mol.-Gew., 627.24.) $(\text{CH}_3)_2\text{Pb}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ löst sich gut in Benzol, CCl_4 und Pyridin. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum: jeweils ein Signal bei τ 8.42 ppm in CDCl_3 , bei τ 8.28 ppm in Toluol¹⁶ gegen TMS (Standard).

2. Umsetzungen von $(C_6H_5)_2Pb[Mn(CO)_5]_2$ mit Chlor bzw. Brom

Darstellung von $Cl_2Pb[Mn(CO)_5]_2$. Zu einer Lösung von 4.0 g (5.3 mMol) $(C_6H_5)_2Pb[Mn(CO)_5]_2$ in 110 ml $CHCl_3$ wurde bei -60° innerhalb von 30 Minuten 0.76 g (11 mMol) Chlor, gelöst in 84 ml $CHCl_3$, zugetropft. Hierbei bildete sich ein gelber Niederschlag, welcher nach Beendigung der Chlorzugabe und schneller Erwärmung der Reaktionsmischung auf -50° sofort abgesaugt und bei -30° unter Lichtausschluss im Ölpumpenvakuum getrocknet wurde. Ausbeute: 2.3 g (55% bez. auf $(C_6H_5)_2Pb[Mn(CO)_5]_2$) gelbes Produkt; Zers. 88° (Gef.: C, 17.47; Cl, 10.18; Mn, 15.72; Pb, 30.00%. $C_{10}Cl_2Mn_2O_{10}Pb$, ber.: C, 17.98; Cl, 10.61; Mn, 16.45; Pb, 31.01%). Atomverhältnis: C/Cl/Mn/Pb = 10.2/2.0/2.0/1.0. Gesamtgewichtsverlust (88 bis 220° in mehreren, nicht voneinander getrennten Stufen): 40.7% (ber. 41.93% für den Verlust der CO-Gruppen von $Cl_2Pb[Mn(CO)_5]_2$). $Cl_2Pb[Mn(CO)_5]_2$ färbt sich bei Lichteinwirkung unter Argon-Atmosphäre grün; Kontakt mit Lösungsmitteldämpfen von Aceton oder Methanol bei Raumtemperatur führt zur Rot- und dann zur Schwarzfärbung der Substanz. Im Filtrat von $Cl_2Pb[Mn(CO)_5]_2$ wurde gaschromatographisch Chlorbenzol nachgewiesen.

Darstellung von $Br_2Pb[Mn(CO)_5]_2$. Zu einer Lösung von 5.0 g (6.7 mMol) $(C_6H_5)_2Pb[Mn(CO)_5]_2$ in 120 ml $CHCl_3$ wurden bei -60° innerhalb von 25 Minuten tropfenweise 2.2 g (14 mMol) Brom zugegeben, wobei ein orangefarbener Niederschlag entstand. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei der Darstellung von $Cl_2Pb[Mn(CO)_5]_2$. Ausbeute: 4.3 g (73% bez. auf $(C_6H_5)_2Pb[Mn(CO)_5]_2$) orangefarbenes Produkt; Zers. 67° (Gef.: C, 16.11; Br, 20.79; Mn, 14.08; Pb, 27.66%. $C_{10}Br_2Mn_2O_{10}Pb$ ber.: C, 15.87; Br, 21.11; Mn, 14.51; Pb, 27.37%). Gesamtgewichtsverlust von 67 bis 220° in mehreren, nicht voneinander getrennten Stufen: 36.2% (ber. 37.00% für den Verlust der CO-Gruppen von $Br_2Pb[Mn(CO)_5]_2$). Die Farbänderungen von $Br_2Pb[Mn(CO)_5]_2$ bei Einwirkung von Licht und Lösungsmitteldämpfen sind denjenigen von $Cl_2Pb[Mn(CO)_5]_2$ analog. Die $\nu(CO)$ -IR-Banden von $Br_2Pb[Mn(CO)_5]_2$ in Nujol (vgl. Tabelle 1) wurden zwischen 2200 – 2050 cm^{-1} und 2040 – 1900 cm^{-1} an jeweils frisch präparierter Substanz aufgenommen (ca. $7\text{ cm}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$). Bei längeren Aufnahmezeiten und bei Wiederholung von Aufnahmen machte sich die Zersetzung der Proben durch zunehmendes Verschwinden der besonders charakteristischen Banden bei 2128 , 2105 , 2096 und 2031 cm^{-1} und durch Anwachsen neuer Banden bei 2142 , 2078 , 2046 , 2014 , 2003 und 1984 cm^{-1} bemerkbar; auf Grund von Vergleichsspektren werden diese im wesentlichen von $Mn_2(CO)_{10}$ und $BrMn(CO)_5$ verursacht.

Im Filtrat des isolierten $Br_2Pb[Mn(CO)_5]_2$ wurde gaschromatographisch Brombenzol nachgewiesen.

3. Darstellung und Redistribution von $(CH_3)_3Pb[Mn(CO)_5]$ in THF

Umsetzung von $(CH_3)_3PbCl$ mit $NaMn(CO)_5$. Nach Ref. 1 wurden 5.8 g (20 mMol) $(CH_3)_3PbCl$ mit 4.4 g (20 mMol) $NaMn(CO)_5$ in THF in 16 Stunden umgesetzt, die Reaktionsmischung jedoch mit folgenden Abänderungen aufgearbeitet: Nach Abdestillation von THF wurde der Rückstand viermal mit 80 ml Cyclohexan bei 60° digeriert, dann wurden die vereinigten Filtrate im Wasserstrahlpumpenvakuum bei 30° bis zur Kristallisation eingengt. Zur Vervollständigung der Abscheidung wurde bei 5° Petroläther zugesetzt. Ausbeute: 2.0 g $(CH_3)_2Pb[Mn(CO)_5]_2$ (16% bez. auf $(CH_3)_3PbCl$), orangefarbene Nadeln. (Gef.: C, 23.26; H, 1.10%. $C_{12}H_6Mn_2O_{10}Pb$ ber.: C, 22.98; H, 0.96%) τ 8.42 ppm in $CDCl_3$ ($\tau\{(CH_3)_2Pb[Mn$

$(\text{CO})_5]_2\}$ 8.42 ppm) gegen TMS.

Aus dem Filtrat wurde das Lösungsmittel bei 30° im Wasserstrahlpumpenvakuum abdestilliert; das zurückbleibende Öl zeigt zwei NMR-Signale: τ 8.99 ppm in CDCl_3 ($\tau\{(\text{CH}_3)_3\text{Pb}[\text{Mn}(\text{CO})_5]\}$ 8.99¹⁶) und τ 9.30 ppm in CCl_4 ($\tau\{\text{Pb}(\text{CH}_3)_4\}$ 9.29 ppm¹⁷), jeweils gegen TMS. Der bei 5° aus dem Öl auskristallisierende Anteil wurde abgesaugt und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 5.1 g $(\text{CH}_3)_3\text{Pb}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ (57% bez. auf $(\text{CH}_3)_3\text{PbCl}$), gelbe Blättchen. Gef.: C, 21.61; H, 2.24%. $\text{C}_8\text{H}_9\text{MnO}_5\text{Pb}$ ber.: 21.48; H, 2.03%.

Redistribution des $(\text{CH}_3)_3\text{Pb}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$. 5.0 g (11 mMol) $(\text{CH}_3)_3\text{Pb}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ wurden in THF 5 Stunden unter Rückfluss erhitzt und danach THF abdestilliert. NMR-Signale: τ 8.99 ppm in CDCl_3 ($\tau\{(\text{CH}_3)_3\text{Pb}[\text{Mn}(\text{CO})_5]\}$ 8.99¹⁶); τ 8.42 ppm ($\tau\{(\text{CH}_3)_2\text{Pb}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2\}$ 8.42 ppm) und τ 9.30 ppm in CCl_4 ($\tau\{(\text{CH}_3)_4\text{Pb}\}$ 9.29¹⁷).

4. Zerfall von $\text{Br}_2\text{Pb}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ in Aceton

3.4 g (5 mMol) $\text{Br}_2\text{Pb}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$, das—wie IR-spektroskopisch in Nujolverreibung leicht feststellbar ist—geringe Menge des in Nujol löslichen $\text{BrMn}(\text{CO})_5$ enthielt, wurde in 150 ml Aceton suspendiert und bei 25° 5 Stunden gerührt. Die orangefarbene Substanz färbte sich dabei zunächst rot, dann olivgrün und teilweise schwarz; schliesslich wurde die Lösung unter Bildung eines farblosen Niederschlages (1.6 g PbBr_2 ; 97% bez. auf $\text{Br}_2\text{Pb}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$) gelb.

Aceton wurde aus dem Filtrat abdestilliert; der erhaltene Rückstand (1.5 g) bestand aufgrund des IR-Spektrenvergleichs im wesentlichen aus $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ und geringen Mengen $\text{BrMn}(\text{CO})_5$, welches nach Absublimation (40–50°; 10^{-3} mm) nachgewiesen wurde. Im Destillat wurde gaschromatographisch nur Aceton festgestellt.

DANK

Dem Landesamt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und dem Fonds der Chemie danken wir für finanzielle Unterstützung.

LITERATUR

- 1 R. D. Gorsich, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 2486.
- 2 M. R. Booth, D. J. Cardin, N. A. D. Carey, H. C. Clark und B. R. Sreenathan, *J. Organometal. Chem.*, 21 (1970) 171.
- 3 N. E. Kolobova, A. B. Antonova und K. N. Anisimov, *Russ. Chem. Rev.*, 38 (1969) 822.
- 4 J. A. J. Thompson und W. A. G. Graham, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 1365.
- 5 R. Ugo, S. Cenini und F. Bonati, *Inorg. Chim. Acta*, 1 (1967) 451.
- 6 T. Tanaka, *Organometal. Chem. Rev. A*, 5 (1970) 1.
- 7 B. T. Kilbourn und H. M. Powell, *Chem. Ind.*, 12 (1964) 1578.
- 8 A. N. Nesmeyanov, K. N. Anisimov, N. E. Kolobova und V. N. Khandozhko, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 156 (1964) 383.
- 9 H.-J. Haupt, *Dissertation TH Aachen*, 1969, S. 324.
- 10 J. Hoyano, D. J. Patmore und W. A. G. Graham, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 4 (1968) 201; A. N. Nesmeyanov, K. N. Anisimov, N. E. Kolobova und V. N. Khandozhko, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1969) 1950; H.-J. Haupt, unveröffentlicht.
- 11 M. Mammi, V. Busetti und A. Del Pra, *Inorg. Chim. Acta [Padova]*, 1 (1967) 419.
- 12 H. Preut, *Dissertation Universität Dortmund*, 1972.
- 13 F. Hein und W. Jehn, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 684 (1965) 4.

- 14 T. A. George, *Inorg. Chem.*, 11 (1972) 77.
- 15 K. Moedritzer, *Organometal. Chem. Rev.*, 1 (1966) 179; *Organometal. Reactions*, 2 (1971) 1; J. Gmehling und F. Huber, unveröffentlicht.
- 16 W. Jetz, P. B. Simons, J. A. J. Thompson und W. A. G. Graham, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 2217.
- 17 A. L. Allred und E. G. Rochow, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 5 (1958) 269.