

DARSTELLUNG UND SCHWINGUNGSSPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN VON $[(C_6H_5)_4P]_2[Mn_2(CO)_8(\mu-GaX_2)_2]$ (X = Cl, Br)

FRED NEUMANN und HANS-JÜRGEN HAUPT

Lehrstuhl für Anorganische Chemie der Universität Dortmund (Deutschland)

(Eingegangen den 23. Juli 1974)

Summary

The complexes $[(C_6H_5)_4P]_2[Mn_2(CO)_8(\mu-GaX_2)_2]$ (X = Cl, Br) were obtained in the solid form by ligand substitution of $Mn(CO)_5$ by $(C_6H_5)_4PX$ (X = Cl, Br) in $Mn_2(CO)_8[\mu-GaMn(CO)_5]_2$. The corresponding compound $[(C_6H_5)_4P]_2[Mn_2(CO)_8(\mu-InCl_2)_2]$ was identified by IR-spectroscopy in pyridine solution. The structure of the solids, which contain Mn_2Ga_2 rhombi in the anion as the central moiety, is discussed using IR and Raman data, especially in comparison with those for $Mn_2(CO)_8[\mu-MMn(CO)_5]_2$ (M = Ga, In) and $\{Mn_2(CO)_8[\mu-MMn(CO)_5]_2\} \cdot 2D$ (M = Ga, D = C_5H_5N ; M = In; D = C_5H_5N , acetone, benzophenone).

Zusammenfassung

Durch $Mn(CO)_5$ -Ligandensubstitution an $Mn_2(CO)_8[\mu-GaMn(CO)_5]_2$ mit $(C_6H_5)_4PX$ (X = Cl, Br) wurden als Festkörper die Komplexverbindungen $[(C_6H_5)_4P]_2[Mn_2(CO)_8(\mu-GaX_2)_2]$ (X = Cl, Br) erhalten. Die entsprechende $[(C_6H_5)_4P]_2[Mn_2(CO)_8(\mu-InCl_2)_2]$ -Verbindung wurde in Pyridinlösung infrarotspektroskopisch nachgewiesen. Der strukturelle Aufbau der Festkörper mit Mn_2Ga_2 -Rhomben im Anion als zentralem Verbindungsfragment wird anhand infrarot- und ramanspektroskopischer Untersuchungen insbesondere mit solchen Daten von $Mn_2(CO)_8[\mu-MMn(CO)_5]_2$ (M = Ga, In) und $\{Mn_2(CO)_8[\mu-MMn(CO)_5]_2\} \cdot 2D$ (M = Ga, D = C_5H_5N ; M = In, D = C_5H_5N , Aceton, Benzophenon) dargelegt.

Einleitung

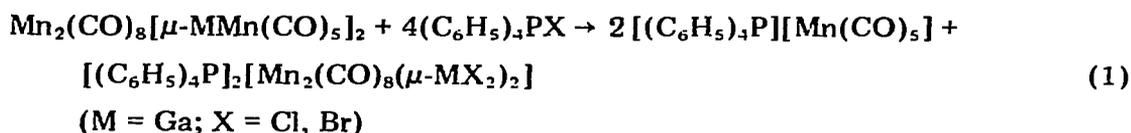
Das infrarotspektroskopisch nachgewiesene Vorhandensein von $Mn(CO)_5$ -Anionen im System $Mn_2(CO)_8[\mu-MMn(CO)_5]_2$ (M = Ga oder In)/Pyridin lieferte einen ersten Hinweis auf die Möglichkeit einer $Mn(CO)_5$ -Ligandensubstitution am Brückenatom M unter Beibehaltung des jeweiligen Mn_2M_2 -Rhombus [1, 2].

Die Verwirklichung der präparativen Zielsetzung verfolgten wir durch Umsetzung von $\text{Mn}_2(\text{CO})_8[\mu\text{-Mn}(\text{CO})_5]_2$ mit $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{PX}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) in Pyridin.

Darüber hinaus wird über angekündigte infrarot- und ramanspektroskopische Untersuchungsergebnisse an $\text{Mn}_2(\text{CO})_8[\mu\text{-MMn}(\text{CO})_5]_2$ und $[\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-MMn}(\text{CO})_5)_2] \cdot 2 \text{D}$ ($\text{M} = \text{Ga}, \text{D} = \text{Pyridin}; \text{M} = \text{In}, \text{D} = \text{Pyridin}, \text{Aceton}$) [1] und von Ergebnissen solcher Untersuchungen an jetzt erstmals hergestellten Verbindungen berichtet.

Ergebnisse und Diskussion

Bei der Umsetzung von $\text{Mn}_2(\text{CO})_8[\mu\text{-GaMn}(\text{CO})_5]_2$ mit $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{PX}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) im Molverhältnis 1/4 in Pyridin bei 25° wurden die in Gl. 1 formulierten Reaktionsprodukte als Festkörper abgetrennt. Die gesuchte $\text{Mn}(\text{CO})_5$ -Ligandensubstitution ohne Zerfall des Mn_2Ga_2 -Rhombus eignete sich an den beiden Ga-Atomen



unter Koordinationszahlerhöhung von 3 auf 4, Diese Koordinationszahl wird schon beim Einbringen des Ausgangsproduktes in Pyridin, wie es die Darstellung von $\{\text{Mn}_2(\text{CO})_8[\mu\text{-GaMn}(\text{CO})_5]_2\} \cdot 2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ zeigte [1], erreicht, so dass für den Reaktionsablauf in Pyridin eine Substitution unter Aufrechterhaltung der Koordinationszahl 4 am Ga angenommen wird. Bei der Substitution kommt es zum Austausch des $\text{Mn}(\text{CO})_5$ - und Pyridin-Liganden am Ga jeweils gegen Chlorid bzw. Bromid.

Umsetzungen des Clusters mit $\text{M} = \text{In}$ gemäss Gl. 1 führten bei den gleichen Reaktionsbedingungen nicht zur Abtrennung der erwarteten $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_2[\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-InX}_2)_2]$ -Reaktionsprodukte ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$). Daraufhin konzentrierten sich unsere Bemühungen auf den Versuch, einen Nachweis für ein solches Reaktionsprodukt mit $\text{X} = \text{Cl}$ bei einer solchen Umsetzung in der Reaktionslösung mittels der Infrarotspektroskopie im $\nu(\text{CO})$ -Bandenbereich zu erbringen, wobei zur Auswertung der Versuchsergebnisse entsprechende $\nu(\text{CO})$ -Bandenlagen im Lösungsspektrum der analogen $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_2[\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-GaCl}_2)_2]$ -Verbindung herangezogen wurden. Wir veranschaulichen anhand Fig. 1a–1c den Versuchsaufbau. Die Fig. 1a gibt das Lösungsspektrum von $\text{Mn}_2(\text{CO})_8[\mu\text{-InMn}(\text{CO})_5]_2$ in Pyridin wieder, das im Erwartungsbereich der $\nu(\text{CO})$ -Bandenlagen der $\text{Mn}(\text{CO})_5$ -Anionen um 1902 und 1865 cm^{-1} [3, 4] Banden mittlerer Intensität wegen der geringen Dissoziation des Clusters hat [1]. Durch Zugabe des zehnfachen Überschusses an $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}\text{Cl}$ in die Pyridinlösung von $\text{Mn}_2(\text{CO})_8[\mu\text{-InMn}(\text{CO})_5]_2$ (Fig. 1b) erfolgt die Aufhebung der Bandenlagen dieses Clusters bis auf die Verstärkung der Intensität der Bandenlagen bei 1902 und 1865 cm^{-1} bedingt durch die angewachsene $\text{Mn}(\text{CO})_5$ -Anionenkonzentration im Reaktionsgemisch. Daneben treten im IR-Spektrum (Fig. 1b) zwei neue Bandenlagen bei 2001 und 1968 cm^{-1} auf, welche in Lage und Intensitätsverhältnis gut denjenigen der analogen $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_2[\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-GaCl}_2)_2]$ -Verbindung in Pyridin entsprechen (Fig. 1c; vgl. Tabelle 1). Dieses Resultat ist als Nachweis auf das Vorkommen von dieser Ga-Verbindung analogen Lösungsteilchen des $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_2[\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-InCl}_2)_2]$ in Pyridin zu werten.

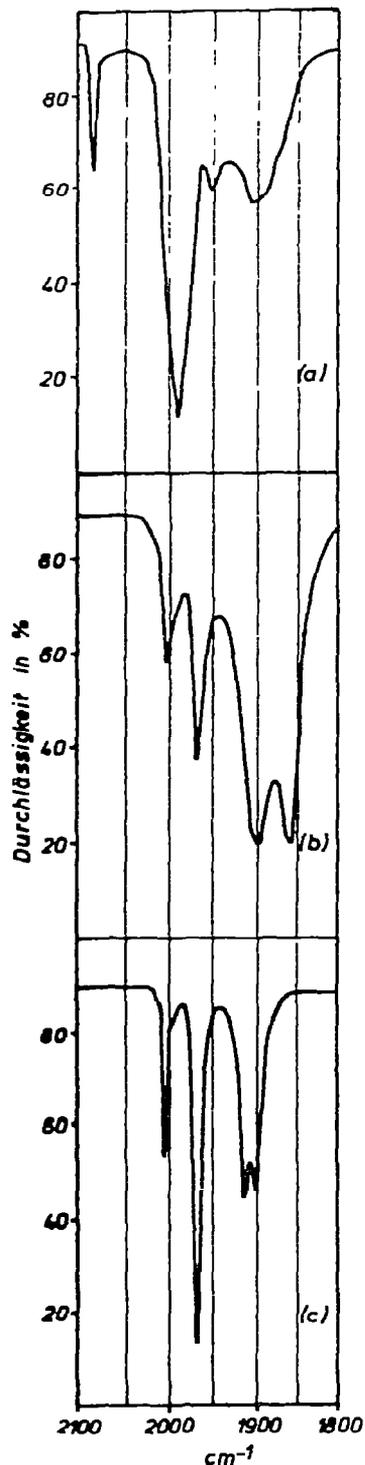


Fig. 1. IR-Spektren von: (a) 5 mMol Lösung von $\text{Mn}_2(\text{CO})_8[\mu\text{-InMn}(\text{CO})_5]_2$ in Pyridin; (b) Die gleiche Lösung nach Zusatz von 50 mMol $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{PCl}$; (c) Lösung von $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_2[\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-GaCl}_2)_2]$ in Pyridin.

TABELLE 1

 $\nu(\text{CO})$ IR-BANDENLAGEN^a (cm^{-1}) VON $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_2[\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-GaX}_2)]$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$)

X	Technik	Bandenlagen (cm^{-1})
Br	Nujol-Festkörper	2002 m, 1957 s, 1926 s, 1913 s
Br	Aceton-Lösung	2007 m, 1972 vs, 1920 s, 1907 s
Cl	Nujol-Festkörper	1999 m, 1956 s, 1915 s, 1903 s
Cl	Aceton-Lösung	2005 m-s, 1969.5 vs, 1916 s, 1902 s
Cl	Pyridin-Lösung	2005 m-s, 1970 vs, 1916 s, 1903 s

^a Messung mit IR-Spektrograph, Model 180 (Perkin-Elmer).

Die aus der Umsetzung mit $\text{M} = \text{Ga}$ gemäss Gl. 1 erhaltenen Festkörper $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_2[\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-GaX}_2)]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) verlieren bei der DTA/TG-Untersuchung nach Zersetzungsbeginn ($\text{X} = \text{Cl}, 212^\circ$; $\text{X} = \text{Br}, 213^\circ$) in einer Stufe acht CO-Liganden. Vergleichsweise hierzu setzt eine CO-Abgabe bei $\text{Mn}_2(\text{CO})_8[\mu\text{-GaMn}(\text{CO})_8]_2$ erst ab 240° ein [1].

Die osmometrische Bestimmung von $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_2[\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-GaBr}_2)_2]$ (ber. Mol-Gew. 1472) liess in Aceton bei 37° bei zunehmender Verdünnung ein niedrigeres Molekulargewicht in der Substanzlösung feststellen. Die gemessenen Molekulargewichte weisen auf die Dissoziation der untersuchten Verbindung in $[\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-GaBr}_2)_2]^{2-}$ und $2 (\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}^+$ hin, wobei der Grenzwert für die totale Dissoziation in drei Mole bei den experimentell möglichen Konzentrationen nicht erreicht wurde.

Die Klärung des strukturellen Aufbaus der $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_2[\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-GaX}_2)]$ -Verbindungen ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) wurde mittels IR-, aber auch mit Raman-Untersuchungen bewerkstelligt. In Analogie zum bekannten Molekülaufbau des Ausgangsproduktes $\text{Mn}_2(\text{CO})_8[\mu\text{-GaMn}(\text{CO})_8]_2$ [2] wurde hierbei für das Verbindungsfragment $[\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-GaX}_2)_2]$ der Reaktionsprodukte gemäss Gl. 1 ein Mn_2Ga_2 -Rhombus angenommen, der unter der naheliegenden Voraussetzung tetraedrischer X-Li-

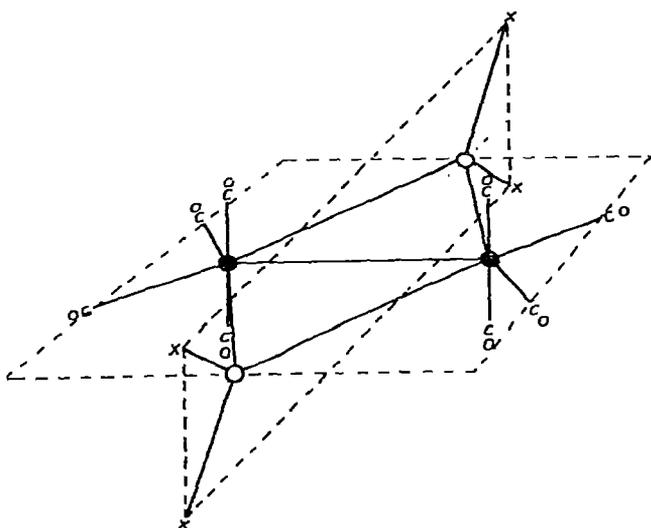
Fig. 2. Strukturvorschlag für $[\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-GaX}_2)_2]^{2-}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}; \circ, \text{Ga}; \bullet, \text{Mn}$)

TABELLE 2

ZUORDNUNG DER $\nu(\text{CO})$ IR-BANDENLAGEN^a (cm^{-1}) UND DER $\nu(\text{CO})$ -KRAFT-KONSTANTEN (mdyn/\AA) VON $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_2[\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-GaBr}_2)_2]$ NACH COTTON UND KRAIHANZEL [5]

Bandenlage (cm^{-1})	2007	1920	1972	1907
Zuordnung	$B_{3u}^{(2)}$	$B_{3u}^{(1)}$	B_{1u}	B_{2u}
Kraftkonstanten (mdyn/\AA)	$k_1 = 0.41; k_1 = 13.49; k_2 = 14.35$			

^a Messung mit IR-Spektrograph, Modell 180 (Perkin-Elmer).

gandenanordnung an beiden Ga-Atomen mit den beiden X—Ga—X-Ebenen einen rechten Winkel bilden sollte (Fig. 2). Es tritt unter Berücksichtigung der osmometrischen Messergebnisse als Anion auf, welches bei äquivalenter Lage der CO-Liganden in den beiden $\text{Mn}(\text{CO})_4$ -Gruppen D_{2h} -Symmetrie hat und damit im $\nu(\text{CO})$ -Bandenbereich vier infrarotaktive Banden: $B_{3u}^{(2)}$, $B_{3u}^{(1)}$, B_{1u} und B_{2u} aufweisen sollte. Die Lösungsspektren von $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_2[\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-GaX}_2)_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) in Aceton rechtfertigen die vorgeschlagene D_{2h} -Punktgruppe, denn die vier geforderten $\nu(\text{CO})$ -Banden wurden festgestellt (vgl. Tabelle 1). Die Zuordnung der Symmetrieklassen zu den gemessenen $\nu(\text{CO})$ -Wellenzahlen erfolgte nach der Methode von Cotton und Kraihanzel [5], und zwar mit den angenäherten Säkulargleichungen der Punktgruppe C_{2v} statt D_{2h} . Diese Verfahrensweise ist nach Cotton [6] zulässig. Die Berechnungen wurden für das Anion $[\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-GaBr}_2)_2]^{2-}$ durchgeführt; die erhaltenen Zuordnungen der $\nu(\text{CO})$ -Wellenzahlen mit den Kraftkonstanten sind der Tabelle 2 zu entnehmen. Wegen des ähnlichen IR-Spektrums sollte diese Zuordnung auch für das Anion $[\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-GaCl}_2)_2]^{2-}$ gelten. Die gemessenen $\nu(\text{CO})$ -Bandenlagen dieser Anionen liegen erwartungsgemäss tiefer als entsprechende Bandenlagen der neutralen D_{2h} $[\text{Mn}(\text{CO})_4-\mu\text{-X}]_2$ -Verbindungen [6] ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$). Weiterhin ist die Separation aller vier $\nu(\text{CO})$ -Banden der Anionen geringer als diejenige der gleichen Banden in den $[\text{Mn}(\text{CO})_4-\mu\text{-X}]_2$ -Verbindungen. Dieses könnte auf die im Mn_2Ga_2 -Rhombus vorhandene Mn—Mn-Bindungswechselwirkung, die für den Mn_2X_2 -Rhombus der jeweiligen $[\text{Mn}(\text{CO})_4-\mu\text{-X}]_2$ -Moleküle nicht gegeben ist [7], zurückzuführen sein. Eine ähnliche Auftrennung der $\nu(\text{CO})$ -Bandenlagen wurde beispielsweise auch in der Verbindung $\text{Mn}_2(\text{CO})_8[\mu\text{-(CH}_3)_2\text{-Ge}]_2$, für die eine Mn—Mn-Bindung angenommen wird [8], festgestellt.

Im Bereich der Metall—Halogen- und Metall—Metall-Schwingungsbanden [9] wurden von den Verbindungen $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_2[\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-GaX}_2)_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) einschliesslich $\text{Mn}_2(\text{CO})_8[\mu\text{-MMn}(\text{CO})_5]_2$ ($\text{M} = \text{Ga}, \text{In}$) IR- und Raman-Daten (Tabelle 3) und von den Substanzen $\{\text{Mn}_2(\text{CO})_8[\mu\text{-MMn}(\text{CO})_5]_2\} \cdot 2\text{D}$ ($\text{M} = \text{Ga}, \text{D} = \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$; $\text{M} = \text{In}, \text{D} = \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, Aceton, Benzophenon) IR-Daten (Tabelle 4) gemessen. Zur Feststellung der Zahl hier auftretender Schwingungsbanden und zugehöriger Symmetrieklassen der Metallgerüste dieser Verbindungen wird im Falle des Anions $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_2[\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-GaX}_2)_2]$ von D_{2h} -Symmetrie, und bei den röntgenographisch untersuchten $\text{Mn}_2(\text{CO})_8[\mu\text{-MMn}(\text{CO})_5]_2$ -Verbindungen [2] von C_{2h} -Symmetrie oder näherungsweise von D_{2h} -Symmetrie ausgegangen (vgl. Tabelle 3). Diese Näherung lässt unberücksichtigt, dass die beiden $\text{Mn}(\text{CO})_5$ -Liganden um 5.12° ($\text{M} = \text{Ga}$) und 7.06° ($\text{M} = \text{In}$) oberhalb und unterhalb der Mn_2M_2 -Ringebene liegen. Die ermittelten IR-Bandenlagen der $\{\text{Mn}_2(\text{CO})_8[\mu\text{-MMn}(\text{CO})_5]_2\} \cdot 2\text{D}$ -Komplexe (Metallgerüst bei Zugrundelegung tetraedrischer Ligandenanordnung an M entweder C_{2h} oder C_{2v}) mit Mn_2M_2 -Rhombus dienen zur Kennzeichnung des

IR^a UND RAMANBANDEN^b (cm⁻¹) VON Mn₂(CO)₈ [μ-MMn(CO)₅]₂ (M = In (A), M = Ga (B)) UND [(C₆H₅)₄P]₂[Mn₂(CO)₈(μ-GnX₂)₂] (X = Cl (C); X = Br (D)) IM METALL-HALOGEN UND METALL-METALL-SCHWINGUNGSBEREICH

IR	B		C ^f		D		D ₂ h	C ₂ h	Ungefahre Zuordnung
	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR			
179 m	170 vs		180 vs		204 vs ^d		178 vs ^d		A _g
175 (sh)	R		(75 s) ^c	R	R		R		A _g
	R	205 m	(114 s) ^c	R			R		A _u
		201 (sh)				213 m			A _u
						195 w			B _u
225 s	221 m		260 m						A _g
		265 s							B _u
				315 w ^d			231 w		A _{1g}
				334 w			c		A _{1g}
			327 s						B _{2g}
			319 s, (sh)						B _{1u}
									B _{3u}

^a Messung mit IR-Spektrograph, Modell 180 oder FIS 3 (Perkin-Elmer); Polyäthylen-Pressling. ^b Messung mit Raman-Spektrograph, Modell PFO (Coderg), Krypton-Laser (6471 Å). ^c Banden im δ(MnMn)-Bereich (Zuordnung siehe Text). ^d Lösungsspektrum (Aceton), Bande stark polarisiert. ^e Breite Bande des (C₆H₅)₄P⁺ von 230 bis 260 cm⁻¹ / Weitere Banden (cm⁻¹): 150 s Ramanbande; 143 w-m IR-Bande (Zuordnung siehe Text). ^f Nicht erhaltene Schwingungsfrequenzen.

TABELLE 4

$\nu(\text{M—Mn})$ -IR-BANDENLAGEN (cm^{-1})^a (M = Ga, In) IN ABHÄNGIGKEIT VON DEM AM M KOORDINIER-
TEN DONATORMOLEKÜL

Verbindung	$\nu_{\text{terminal}}(\text{M—Mn})$	$\nu_{\text{s}}(\text{M—Mn—M})$ (Ring)	$\nu_{\text{as}}(\text{M—Mn—M})$ (Ring)
$\text{Mn}_2(\text{CO})_8[\mu\text{-GaMn}(\text{CO})_5]_2$	265 s	205 m	201 (sh)
$\{\text{Mn}_2(\text{CO})_8[\mu\text{-GaMn}(\text{CO})_5]_2\} \cdot 2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	231 s	207 m	176 m
$\text{Mn}_2(\text{CO})_8[\mu\text{-InMn}(\text{CO})_5]_2$	225 s	179 m	175 (sh)
$\{\text{Mn}_2(\text{CO})_8[\mu\text{-InMn}(\text{CO})_5]_2\} \cdot 2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	207 s	176 m	
$\{\text{Mn}_2(\text{CO})_8[\mu\text{-InMn}(\text{CO})_5]_2\} \cdot 2 \text{Aceton}$	218 s	180 m	
$\{\text{Mn}_2(\text{CO})_8[\mu\text{-InMn}(\text{CO})_5]_2\} \cdot 2 \text{Benzophenon}^b$	210 s	175 m	

^a Messung IR-Spektrograph, Modell FIS 3 (Perkin—Elmer); Polyäthylen-Pressling. ^b Weitere Bande bei 233 w cm^{-1} .

Verhaltens entsprechender Metall—Metall-Schwingungsbanden in Abhängigkeit vom jeweiligen Komplexliganden D (vgl. Tabelle 4). Hieraus haben sich Hinweise für die Unterscheidung von terminalen und Ring-Mn—M-Schwingungsbanden ergeben.

Denn für die Zuordnung terminaler Mn—M-Schwingungen in diesem Bereich kann von der Überlegung ausgegangen werden, dass die Ringfrequenzen in Verbindungen mit Mn_2M_2 -Rhomben bei gleichem M und verschiedenen an M-Atome geknüpften Liganden in etwa übereinstimmen sollten, dagegen die zugehörigen terminalen Schwingungsfrequenzen bei unterschiedlichen Liganden sich stark verschieben können.

Die terminalen Schwingungen $\nu_{\text{as}}(\text{GaX}_2)$ und $\nu'_{\text{s}}(\text{GaX}_2)$ der Verbindungen $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_2[\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-GaX}_2)_2]$, die sich den Symmetrieklassen B_{1u} und B_{3u} zuordnen lassen, werden im IR-Spektrum bei 323 und 316 cm^{-1} ($\text{X} = \text{Cl}$) und bei 264 und 237 cm^{-1} ($\text{X} = \text{Br}$) als Banden mit starker Intensität beobachtet. Zur Unterscheidung beider Schwingungen dient allgemein die Tatsache, dass die ν_{as} -Schwingung die höhere Wellenzahl von beiden angegebenen Banden haben soll. Die Schwingungen $\nu_{\text{s}}(\text{GaCl}_2)$ (A_{1g}) und $\nu'_{\text{as}}(\text{GaCl}_2)$ (B_{2g}) liegen im Ramanspektrum bei 315 und 334 cm^{-1} . Ihre eindeutige Unterscheidung wird hier möglich, da im Lösungsspektrum (Aceton) die 315 cm^{-1} -Bande die stark polarisiert ist. Von entsprechenden Valenzschwingungen in der analogen Verbindung mit $\text{X} = \text{Br}$ wurde nur bei 231 cm^{-1} eine Raman Schwingungsbande (wahrscheinlich A_{1g}) gefunden. Die fehlende zweite dürfte mit der breiten Bande des Kations im Wellenzahlbereich von 230 bis 260 cm^{-1} zusammenfallen. In den Verbindungen $\text{Mn}_2(\text{CO})_8[\mu\text{-GaMn}(\text{CO})_5]_2$ bzw. $\text{Mn}_2(\text{CO})_8[\mu\text{-InMn}(\text{CO})_5]_2$ liegt im IR-(Raman)Spektrum bei 266 cm^{-1} bzw. 225 cm^{-1} (260 bzw. 221 cm^{-1}) je eine starke (mittelstarke) Bande vor (vgl. Tabelle 3), die der terminalen Ga—Mn- bzw. In—Mn-Valenzschwingung zukommt, weil an dieser Stelle im $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_2[\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-GaCl}_2)_2]$ keine Schwingungsbande gemessen wurde. Diese Schwingungsbanden können daher nicht zu den Ringschwingungen gehören. Für diese Zuordnung spricht weiter die in Tabelle 4 dargelegte Verschiebung der terminalen M—Mn-Banden (M = Ga, In) bei der Erhöhung der Koordinationszahl des M-Atoms von 3 auf 4 in den Komplexen $\{\text{Mn}_2(\text{CO})_8[\mu\text{-MMn}(\text{CO})_5]_2\} \cdot 2 \text{D}$. Hierbei verschiebt sich z.B. die terminale Ga—Mn-Valenzschwingung um 34 cm^{-1} vom $\text{Mn}_2(\text{CO})_8[\mu\text{-GaMn}(\text{CO})_5]_2$ (KZ Ga = 3) zum $\{\text{Mn}_2(\text{CO})_8[\mu\text{-GaMn}(\text{CO})_5]_2\} \cdot 2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ zu tieferen Wellenzahlen. Darüber hinaus fällt

die entsprechende In–Mn-Schwingungsbande von 225 cm^{-1} für $\text{Mn}_2(\text{CO})_8[\mu\text{-InMn}(\text{CO})_5]_2$ über 218 cm^{-1} für $\{\text{Mn}_2(\text{CO})_8[\mu\text{-InMn}(\text{CO})_5]_2\} \cdot 2\text{ Aceton}$ und 210 cm^{-1} für $\{\text{Mn}_2(\text{CO})_8[\mu\text{-InMn}(\text{CO})_5]_2\} \cdot 2\text{ Benzophenon}$ bis auf 208 cm^{-1} für $\{\text{Mn}_2(\text{CO})_8[\mu\text{-InMn}(\text{CO})_5]_2\} \cdot 2\text{ C}_5\text{H}_5\text{N}$ ab. Diese Abnahme der Wellenzahlen der terminalen In–Mn-Bande folgt der zunehmenden Basenstärke der am In-Atom komplex gebundenen Donatormoleküle (vgl. Tabelle 3).

Die Zuordnung der in etwa lagekonstanten Ringschwingungsbanden der in Tabelle 3 und 4 verzeichneten Substanzen wird wesentlich erschwert einerseits durch fehlendes Vergleichsmaterial und andererseits durch das mögliche Auftreten von Deformationsschwingungsbanden. Im IR-Spektrum der Verbindungen $\text{Mn}_2(\text{CO})_8[\mu\text{-GaMn}(\text{CO})_5]_2$ und $\text{Mn}_2(\text{CO})_8[\mu\text{-InMn}(\text{CO})_5]_2$ findet sich jeweils eine Bande bei 205 bzw. 180 cm^{-1} , die der $\nu'_5(\text{MMnM})$ (B_{2u} für D_{2h} bzw. A_u für C_{2h}) zugeordnet werden sollte. Diese Banden treten auch bei ihren Addukten und den $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_2[\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-GaX}_2)_2]$ -Verbindungen ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) im IR-Spektrum mit geringfügiger Verschiebung und mittlerer Intensität auf. Unterhalb dieser Bandenlage wurde nur für die Verbindungen $\text{Mn}_2(\text{CO})_8[\mu\text{-Mn}(\text{CO})_5]_2$ ($M = \text{Ga}, \text{In}$), $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_2[\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-GaBr}_2)_2]$ und $\{\text{Mn}_2(\text{CO})_8[\mu\text{-GaMn}(\text{CO})_5]_2\} \cdot 2\text{ C}_5\text{H}_5\text{N}$ entweder in Form einer Schulter oder intensitätsschwachen Bande eine weitere Schwingungsbande, die möglicherweise $\nu'_{5s}(\text{MMnM})$ (B_{3u} bzw. B_u) entspricht, gemessen. Für diese Reihenfolge (B_{2u} bzw. $A_u > B_{3u}$ bzw. B_u) sprechen die in Ref. 10 bis 12 getroffenen und berechneten Zuordnungen.

In Raman-Spektrum von $\text{Mn}_2(\text{CO})_8[\mu\text{-MMn}(\text{CO})_5]_2$ wurde bei 180 cm^{-1} ($M = \text{Ga}$) und 170 cm^{-1} ($M = \text{In}$) eine intensitätsstarke Bande gemessen. Die analoge Bande konnte in den $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_2[\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-GaX}_2)_2]$ -Verbindungen bei 204 cm^{-1} ($X = \text{Cl}$) und 178 cm^{-1} ($X = \text{Br}$) im Festkörper und in Aceton als stark polarisiert beobachtet werden. Demzufolge handelt es sich hierbei um die $\nu_5(\text{MMnM})$ (A_{1g} und A_g). Sie zeigt eine geringe Abhängigkeit von der Masse der an Ga geknüpften terminalen Liganden.

Die $\nu(\text{Ring})$ (A_{1g} bzw. A_g), die auch als Ringdeformationsschwingung zu betrachten ist, und die $\nu_5(\text{M–Mn–Ring})$ (B_{1g} bzw. B_g) wurden in den überwiegenden Fällen (vgl. Tabelle 3) mit unserer Raman-Messtechnik nicht erhalten. Im Bereich der beiden genannten Ringschwingungen konnten nur für $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_2[\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-GaCl}_2)_2]$ bei 150 cm^{-1} und für $\text{Mn}_2(\text{CO})_8[\mu\text{-GaMn}(\text{CO})_5]_2$ bei 114 und 75 cm^{-1} Ramanbanden festgestellt werden. Für die zuletzt genannten beiden Banden wird die Zuordnung B_{1g} bzw. B_g und A_{1g} bzw. A_g vorgeschlagen. Die Lage bei 150 cm^{-1} kann als Deformationsschwingung ($\delta(\text{GaCl}_2)$) aufgefasst werden (vgl. GaCl_3 [13] und $\text{Ga}_2\text{Cl}_6^{2-}$ [14]), zumal im IR-Spektrum dieser Verbindung bei 143 cm^{-1} eine entsprechende Bande, die keine Ringschwingungsbande sein kann, gemessen wurde.

Experimentelles

Für die Umsetzungen unter Argon- bzw. Stickstoff-Schutzgas wurden ananreine Ausgangsstoffe und mit Argon gesättigte, wasserfreie Lösungsmittel verwendet.

Umsetzung von $\text{Mn}_2(\text{CO})_8[\mu\text{-GaMn}(\text{CO})_5]_2$ [1] mit $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{PBr}$

Nach 30 min Rührdauer von 0.43 g (0.5 mMol) $\text{Mn}_2(\text{CO})_8[\mu\text{-GaMn}(\text{CO})_5]_2$

in 150 ml Pyridin unter einer Schutzvorrichtung zur Vermeidung direkter Einstrahlung von Sonnenlicht wurden dieser Lösung 0.84 g (2 mMol) $(C_6H_5)_4PBr$ bei 25° zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 20 min bei dieser Temperatur gerührt und dann Pyridin bei 40° im Wasserstrahlpumpenvakuum abdestilliert. Es hinterblieb ein fester Rückstand. Dieser wurde zur Trennung der beiden Reaktionsprodukte mit 200 ml THF behandelt. Aus dem THF-Filtrat wurden nach dem Einengen 0.5 g (95%, bez. auf $Mn_2(CO)_8[\mu-GaMn(CO)_5]_2$) gelbes Produkt der Zusammensetzung $[(C_6H_5)_4P][Mn(CO)_5]$ (Gef. C, 64.33; H, 3.83; Mn, 10.64. $C_{29}H_{20}MnO_5P$ ber.: C, 65.18; H, 3.77; Mn, 10.28%) erhalten. Der in THF schwerlösliche, gelb bis orangefarbene Rückstand wurde nach seiner Abtrennung mit 50 ml THF ausgewaschen und anschliessend zwecks Umkristallisation zunächst in 20 ml Aceton bei $40-50^\circ$ gelöst. Die Lösung wurde darauf filtriert und dem Filtrat zur Produktabscheidung 80 ml C_2H_5OH zugesetzt, in dem 0.5 g $(C_6H_5)_4PBr$ gelöst waren. Dann wurde bei -25° auskristallisiert. Es wurden 0.63 g (87%, bez. auf $Mn_2(CO)_8[\mu-GaMn(CO)_5]_2$) gelb bis orangefarbenes Produkt (Gef.: C, 45.61; H, 2.85; Br, 21.44; Ga, 9.64; Mn, 7.62; O, 8.81. $C_{56}H_{40}Br_4Ga_2Mn_2O_8P_2$ ber.: C, 45.70; H, 2.74; Br, 21.72; Ga, 9.47; Mn, 7.47; O, 8.70%) der formelmässigen Zusammensetzung $[(C_6H_5)_4P]_2[Mn_2(CO)_8(\mu-GaBr_2)_2]$ abgeschieden.

Umsetzung von $Mn_2(CO)_8[\mu-GaMn(CO)_5]_2$ [1] mit $(C_6H_5)_4PCl$

0.43 g (0.5 mMol) $Mn_2(CO)_8[\mu-GaMn(CO)_5]_2$ wurden mit 0.75 g (2 mMol) $(C_6H_5)_4PCl$ unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie bei der vorher beschriebenen Umsetzung zur Reaktion gebracht und die Reaktionsprodukte analog aufgetrennt. Aus dem THF-Filtrat konnten 0.5 g (95%, bez. auf $Mn_2(CO)_8[\mu-GaMn(CO)_5]_2$) an $[(C_6H_5)_4P][Mn(CO)_5]$ (Gef.: C, 64.87; H, 3.90; Mn, 10.58. $C_{29}H_{20}MnO_5$ ber.: C, 65.18; H, 3.77; Mn, 10.28 %) isoliert werden. Der in THF schwerlösliche, gelbe Rückstand wurde mit THF und zusätzlich mit Petroläther ausgewaschen, darauf in Aceton gelöst und diese Lösung bis zur beginnenden Kristallisation eingengt. Das erhaltene Restvolumen der Acetonlösung wurde mit dem zehnfachen Volumen an C_2H_5OH versetzt. Aus dieser Lösung kristallisierten bei -25° 0.61 g (96%, bez. auf $Mn_2(CO)_8[\mu-GaMn(CO)_5]_2$) gelb bis orangefarbenes $[(C_6H_5)_4P]_2[Mn_2(CO)_8(\mu-GaCl_2)_2]$ (Gef.: C, 51.47; H, 3.21; Cl, 10.58; Ga, 10.85; Mn, 8.62; O, 10.04; $C_{56}H_{40}Cl_4Ga_2Mn_2O_8P_2$ ber.: C, 51.98; H, 3.12; Cl, 10.96; Ga, 10.78; Mn, 8.49; O, 9.85%).

TG/DTA-Untersuchung von $[(C_6H_5)_4P]_2[Mn_2(CO)_8(\mu-GaX_2)_2]$ ($X = Cl, Br$) unter N_2

Das TG-Diagramm beider Substanzen zeigt für $X = Br$ ab 212° und für $X = Cl$ ab 213° einen in geringfügig sich überschneidenden Stufen eintretenden Gewichtsverlust. Hieraus lässt sich die erste Stufe der Verbindung $X = Br$ ($212-265^\circ$) mit dem TG-Verlust von 15.23% (ber. 17.08% für den Verlust von 8 CO) bzw. der Verbindung mit $X = Cl$ ($213-265^\circ$) mit dem TG-Verlust von 17.32% (ber. 17.51% für den Verlust von 8 CO) jeweils der Abgabe von 8 CO zuordnen. Der Gesamtgewichtsverlust für $X = Br$ ($212-489^\circ$) betrug 61.78% und derjenige für $X = Cl$ ($213-465^\circ$) 70.53%. Kohlenstoffgehalt der jeweiligen Rückstände < 1%. Die DTA-Kurve erreicht für $X = Br$ bei 258° und für $X = Cl$ bei 265° ein endothermes Maximum.

*Osmometrische Molgewichtsbestimmung von $[(C_6H_5)_4P]_2[Mn_2(CO)_8(\mu-GaX_2)_2]$
(X = Br, Cl)*

In Aceton wurden bei 37° für die Verbindung mit X = Br (Ber. Mol.-Gew. 1472) für die Konzentrationen (mg/ml) die in Klammern nachgesetzten Mol.-Gew. bestimmt: 1.35 (588), 3.16 (620) und 6.52 (679). Eine solche Messung scheiterte für die Verbindung mit X = Cl an deren unzureichender Löslichkeit in Aceton.

Dank

Herrn Prof. Dr. Friedo Huber danken wir für die grosszügige Förderung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 H.-J. Haupt und F. Neumann, *J. Organometal. Chem.*, 74 (1974) 185.
- 2 H. Preut und H.-J. Haupt, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 3 J.M. Burlitch, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 4562.
- 4 A.T.T. Hsieh und M.J. Mays, *Chem. Commun.*, (1971) 1234.
- 5 C.S. Krahanzel und F.A. Cotton, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 533.
- 6 F.A. Cotton, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 702.
- 7 L.F. Dahl und C.-H. Wei, *Acta Cryst.*, 16 (1963) 611.
- 8 R.C. Job und M.D. Curtis, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 2514.
- 9 K. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley, New York, 1963.
- 10 D.M. Adams und R.G. Churchill, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 697.
- 11 T. Onishi und T. Shimanouchi, *Spectrochim. Acta*, 20 (1964) 325.
- 12 I.R. Beattie, T. Gilson und P. Cocking, *J. Chem. Soc. A*, (1967) 702.
- 13 L.A. Woodward und A.A. Nord, *J. Chem. Soc.*, (1958) 1505; L.A. Woodward, *J. Chem. Soc.*, (1960) 4473.
- 14 C.A. Evans, K.H. Tan, S.P. Tapper und M.J. Taylor, *J. Chem. Soc. A*, (1973) 988.