

## PHOTONITROSYLIERUNG VON DECACARBONYL-DIMANGAN

MAX HERBERHOLD und ABBAS RAZAVI

*Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Universität München  
 (Deutschland)*

(Eingegangen den 10. Juli 1973)

### Summary

Photo-induced nitrosylation of  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  in n-pentane solution results in the formation of  $\text{Mn}(\text{NO})_3\text{CO}$  via  $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{NO}$ , while complete decarbonylation is observed in tetrahydrofuran. The manganese-nitrosyl complexes formed in THF solution react with monodentate ligands (L) to give complexes of the type  $\text{Mn}(\text{NO})_3\text{L}$  (L =  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{AsPh}_3$ ,  $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ ), and with bifunctional bridging ligands (L–L) to give binuclear complexes  $(\text{ON})_3\text{Mn}(\text{L–L})\text{Mn}(\text{NO})_3$  (L–L = 1,2-di-2-pyridylethylene, 1,2-di-4-pyridylethylene, 1,2-bis(diphenylphosphino)ethane).

### Zusammenfassung

Die Photonitrosylierung von  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  in n-Pentan-Lösung führt über  $\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{NO})$  zu  $\text{Mn}(\text{NO})_3\text{CO}$ ; dagegen tritt in Tetrahydrofuran vollständige Decarbonylierung ein. Die in THF-Lösung gebildeten Mangan-nitrosyl-Komplexe reagieren mit einzähnigen Liganden (L) zu Komplexen des Typs  $\text{Mn}(\text{NO})_3\text{L}$  (L =  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{AsPh}_3$ ,  $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ ); mit bifunktionellen Brückenliganden (L–L) entstehen zweikernige Komplexe der Zusammensetzung  $(\text{ON})_3\text{Mn}(\text{L–L})\text{Mn}(\text{NO})_3$  (L–L = 1,2-Di-2-pyridyläthylen, 1,2-Di-4-pyridyläthylen, 1,2-Bis(diphenylphosphino)äthan).

---

### Einführung

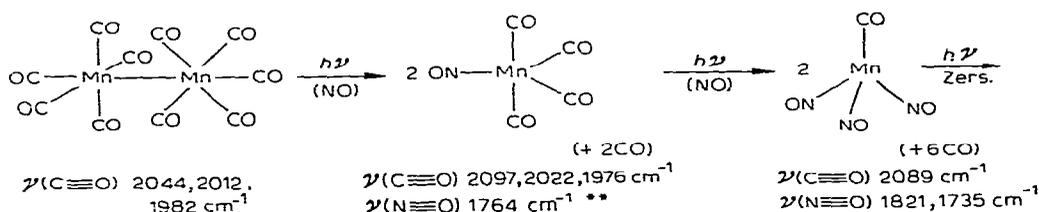
Durch Photolyse von Carbonylmetall-Komplexen in NO-gesättigter Lösung können Nitrosylmetall-Komplexe dargestellt werden [1]. Auf diese Weise entsteht aus  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  in n-Pentan-Lösung unter Ersatz aller CO-Liganden Tetranitrosyl-chrom,  $\text{Cr}(\text{NO})_4$  [1,2]. Im folgenden wird über Beobachtungen berichtet, die bei der Photonitrosylierung von  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  in Lösung gemacht wurden.

## Diskussion der Ergebnisse

### (a) Bestrahlung von $Mn_2(CO)_{10}$ in *n*-Pentan

Der Komplex  $Mn_2(CO)_{10}$  lässt sich nicht durch direkte Umsetzung mit NO in definierte Carbonyl-nitrosyl-mangan-Verbindungen überführen [3], eine gesättigte Lösung von  $Mn_2(CO)_{10}$  in Benzol oder *n*-Alkanen (*n*-Pentan) bleibt beim Durchleiten von NO-Gas unverändert\*. Unter Bestrahlung mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner färbt sich die ursprünglich gelbe *n*-Pentan-Lösung von  $Mn_2(CO)_{10}$  in Gegenwart von NO jedoch rasch rötlich, und im IR-Spektrum treten neben den  $C\equiv O$ -Absorptionen von  $Mn_2(CO)_{10}$  die charakteristischen  $C\equiv O$ - und  $N\equiv O$ -Valenzabsorptionen der gemischten Carbonyl-nitrosyl-mangan-Komplexe  $Mn(CO)_4NO$  [5,6,7] und  $Mn(NO)_3CO$  [3,6,8,9] auf. Die Banden des roten Tetracarbonylnitrosyls  $Mn(CO)_4NO$  verschwinden im Laufe der weiteren Bestrahlung, und im IR-Spektrum dominieren immer stärker die Absorptionen des grünen Trinitrosyl-carbonyls  $Mn(NO)_3CO$  (Schema 1).

Schema 1



Die Bestrahlung der *n*-Pentan-Lösung wird fortgesetzt, bis nach Ausschlag des IR-Spektrums kein  $Mn_2(CO)_{10}$  und kein  $Mn(CO)_4NO$  mehr vorhanden ist. Nach dem Abfiltrieren der gebildeten Zeretzungsprodukte liegt eine intensiv grüne Lösung von  $Mn(NO)_3CO$  vor; der tetraedrisch gebaute [9] Komplex lässt sich bei vorsichtigem Abziehen des Solvens aus der Photolyse-Lösung isolieren und durch Umsublimieren reinigen, er ist gegen Luft sehr empfindlich (vgl. [3]). Das Massenspektrum von  $Mn(NO)_3CO$  zeigt eine gleichzeitige Abspaltung des CO-Liganden und der NO-Liganden; sämtliche durch Verlust von CO- bzw. NO-Gruppen möglichen Fragmentationen lassen sich beobachten. Die Darstellung von  $Mn(NO)_3CO$  durch direkte Photonitrosylierung in Kohlenwasserstoffen verläuft übersichtlich und schnell, sie ergibt sehr reine Lösungen in brauchbaren Ausbeuten ( $\sim 50\%$ ); es können jedoch nur kleine Mengen (1 - 3 Millimol) an  $Mn_2(CO)_{10}$  eingesetzt werden.

### (b) Bestrahlung von $Mn_2(CO)_{10}$ in Tetrahydrofuran

Auch in THF führt die photo-induzierte Nitrosylierung von  $Mn_2(CO)_{10}$  zunächst rasch zur Rotfärbung der Reaktionslösung, das IR-Spektrum zeigt die

\* Auch die Reaktion von  $Mn_2(CO)_{10}$  mit  $NOPF_6$  in Acetonitril führt nicht zu Nitrosyl-Komplexen, sondern zu  $\{Mn(CO)_5(CH_3CN)\}PF_6$  [4].

\*\* Die Molekülsymmetrie des trigonal-bipyramidalen Komplexes  $Mn(CO)_4NO$  ( $C_{3v}$  oder  $C_{2v}$ ) ist nicht völlig eindeutig geklärt. Röntgenstrukturanalyse [10] und Infrarot-Spektrum im festen Zustand [7] sprechen für die Symmetrie  $C_{2v}$ , bei der der Nitrosyl-Ligand in der Äquatorialebene des Komplexes liegt.

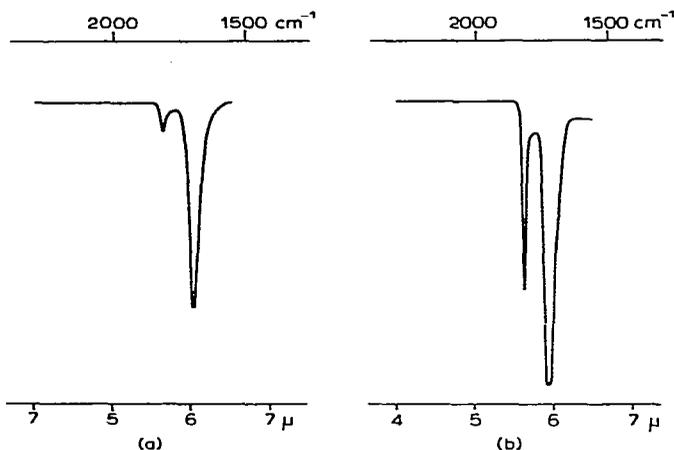


Fig. 1. IR-Spektren im N≡O-Valenzschwingungsbereich (in THF-Lösung). (a) "Mn(NO)<sub>3</sub>(THF)". (b) (ON)<sub>3</sub>Mn(Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)Mn(NO)<sub>3</sub>.

primäre Bildung von Mn(CO)<sub>4</sub>(NO) an. Bei weiterer Bestrahlung im NO-Strom verändert sich die Farbe der Lösung nach gelbgrün, jedoch lässt sich zu keinem Zeitpunkt der Komplex Mn(NO)<sub>3</sub>CO im IR-Spektrum nachweisen. Wenn alles Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub> verbraucht ist, liegt eine homogene, intensiv gelbgrüne Lösung vor, die im IR-Spektrum keine C≡O-Valenzschwingungen mehr besitzt. Wir nehmen an, dass die Lösung das Fragment [Mn(NO)<sub>3</sub>] in einer durch das Donorsolvens THF stabilisierten Form enthält; beim vollständigen Abziehen des Lösungsmittels tritt Zersetzung ein. Für einen Komplex des Typs "Mn(NO)<sub>3</sub>(THF)" sprechen folgende Beobachtungen\*:

1. Das IR-Spektrum der THF-Lösung zeigt neben einer schwachen Absorption bei 1778 cm<sup>-1</sup> eine sehr intensive, in konzentrierter Lösung deutlich verbreiterte Bande bei 1666 cm<sup>-1</sup> (Fig. 1). Dieses Bild ähnelt dem Muster der N≡O-Valenzabsorptionen bei Komplexen der Struktur Mn(NO)<sub>3</sub>L, die im [Mn(NO)<sub>3</sub>]-Teil die lokale Symmetrie C<sub>3v</sub> besitzen. Auffallend ist die sehr geringe Intensität der Absorption bei 1778 cm<sup>-1</sup>; im allgemeinen wird für Mn(NO)<sub>3</sub>L-Komplexe ein Intensitätsverhältnis von A<sub>1</sub> zu E-Bande von etwa 2/10 erwartet [8]. Die beträchtliche Bandenbreite ist durch das polare Solvens THF bedingt (vgl. [11]).

2. Zugabe von etwas THF zu einer n-Pentan-Lösung von Mn(NO)<sub>3</sub>CO bewirkt eine langsame Abspaltung des CO-Liganden, die sich IR-spektroskopisch gut verfolgen lässt. Das IR-Spektrum der Lösung im Bereich von 4 - 6.5μ geht bei höheren Anteilen an THF in das Spektrum über, das auch bei direkter Photonitrosylierung von Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub> in reinem THF erhalten wird; dabei wird keinerlei Zersetzung beobachtet.

3. Zugabe von Triphenylphosphin (PPh<sub>3</sub>) zur THF-Lösung des nitrosylierten Mangankomplexes führt sofort zur Bildung des bekannten Triphenylphosphin-Komplexes Mn(NO)<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>) [3,12,13]. Die Umsetzung läuft ohne Zersetzung und nahezu quantitativ ab (Schema 2).

\* Anmerkung bei der Korrektur. Bei der Tieftemperatur-Photolyse von Mn(NO)<sub>3</sub>CO in einer Argonmatrix entsteht neben Mn(NO)<sub>2</sub>(NO\*)(CO) auch das Fragment [Mn(NO)<sub>3</sub>]. ν(N≡O) 1715 cm<sup>-1</sup> [16].



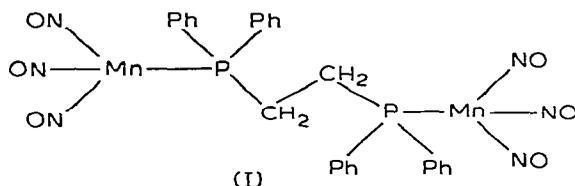
TABELLE 1

N=O-VALENZFREQUENZEN VON KOMPLEXEN DES TYPES  $Mn(NO)_3L$  UND  $(ON)_3Mn(L-L)Mn(NO)_3$  IN THF-LÖSUNG<sup>a</sup>

Komplex $Mn(NO)_3L$	$\nu(N\equiv O)(cm^{-1})$	
L = Tetrahydrofuran	1778	1666
Trimethylphosphit	1788	1690
Triphenylarsin	1781	1686
Triphenylphosphin	1776	1686/1679
Komplex $(ON)_3Mn(L-L)Mn(NO)_3$	$\nu(N\equiv O) (cm^{-1})$	
L-L = 1,2-Bis(diphenylphosphino)äthan	1776	1686/1679
1,2-Di-2-pyridyläthylen	1773	1667
1,2-Di-4-pyridyläthylen	1773	1667

<sup>a</sup>Perkin-Elmer, Modell 21, LiF-Optik

$\nu(N\equiv O)$ -Bereich des IR-Spektrums treten die für eine  $Mn(NO)_3$ -Gruppierung (lokale Symmetrie  $C_{3v}$ ) charakteristischen zwei Absorptionen auf (Tabelle 1); im Falle des Bis(phosphin)-Komplexes  $(ON)_3Mn(Ph_2CH_2CH_2PPh_2)Mn(NO)_3$  (I) ist die E-Bande, wie auch bei  $Mn(NO)_3PPh_3$ , etwas aufgespalten, was auf eine stärkere Störung der lokalen Symmetrie  $C_{3v}$  durch den tertiären Phosphinliganden hinweist. Insgesamt unterscheiden sich die  $\nu(N\equiv O)$ -Frequenzen der einzelnen Komplexe nur wenig.



## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten werden routinemässig unter gereinigtem Stickstoff durchgeführt.

### (a) Photonitrosylierung von $Mn_2(CO)_{10}$ in THF-Lösung

Eine Lösung von 390 mg (1 mmol)  $Mn_2(CO)_{10}$  in 150 ml THF wird 1 Std. lang unter heftigem Rühren mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner (Hanovia L-450 W) bestrahlt, während gleichzeitig ein langsamer Strom von NO-Gas durch die Photolyse-Lösung perlt. Die klare, gelbgrüne Lösung wird über eine mit Filterflocken bedeckte G3-Fritte filtriert und am Wasserstrahlvakuum eingengt.

### (b) Darstellung von Komplexen der Zusammensetzung $Mn(NO)_3L$ und $(ON)_3Mn(L-L)Mn(NO)_3$

Der Ligand L (L = Triphenylphosphin, Triphenylarsin, Triphenylphosphit) bzw. L-L (L-L = 1,2-Di-2-pyridyläthylen, 1,2-Di-4-pyridyläthylen, 1,2-Bis(diphenylphosphino)äthan) wird im stöchiometrischen Verhältnis mit einer nach (a) dargestellten, gelbgrünen THF-Lösung von "Mn(NO)<sub>3</sub>(THF)"

umgesetzt. Die Lösung wird über Nacht gerührt und dann zur Trockne gebracht; der tiefgrüne Rückstand wird in Benzol aufgenommen und durch Umkristallisation und/oder Chromatographie an Silicagel weiter gereinigt. Die Ausbeuten liegen im Bereich von 60 - 90%.

*Beispiel:* Darstellung von 1,2-Di-2-pyridyläthylen-bis(trinitrosyl-mangan). Zu 50 ml einer nach (a) dargestellten THF-Lösung, die durch Photonitrosylierung von 390 mg (1 mMol)  $Mn_2(CO)_{10}$  entstanden war, wurden 182 mg (1 mMol) 1,2-Di-2-pyridyläthylen zugegeben; die Lösung wurde über Nacht gerührt. Nach dem Abziehen des Solvens blieb ein dunkelgrüner Rückstand, der in Benzol gelöst und über Kieselgel/Benzol chromatographiert wurde. Die mit Benzol eluierte, dunkelgrüne Zone wurde eingeeengt, und der zweikernige Komplex  $(ON)_3Mn(NC_5H_4CH=CHC_5H_4N)Mn(NO)_3$  wurde durch Zugabe von n-Hexan zur Kristallisation gebracht. Gelbgrüne Kristalle, Schm.p.(Zers.)  $\sim 128^\circ$ . (Gef.: C, 30.73; H, 2.42; Mn, 23.50; N, 23.81.  $C_{12}H_{10}Mn_2N_8O_6$  ber.: C, 30.52; H, 2.13; Mn, 23.27; N, 23.73%.)

In analoger Weise wurden dargestellt: 1,2-Di-4-pyridyläthylen-bis(trinitrosyl-mangan), gelbgrüne Kristalle, Zers. ab  $\sim 135^\circ$  (unter  $N_2$ ). (Gef.: C, 31.09; H, 2.41; Mn, 23.11; N, 21.95.  $C_{12}H_{10}Mn_2N_8O_6$  ber.: C, 30.52; H, 2.13; Mn, 23.27; N, 23.73%.)

1,2-Bis(diphenylphosphino)äthan-bis(trinitrosyl-mangan), dunkelgrüne Kristalle, Verfärbung (Zers.) ab  $\sim 135^\circ$ , Zers. unter Schmelzen  $\sim 240^\circ$  (unter  $N_2$ ). (Gef.: C, 45.89; H, 3.63; Mn, 15.81; N, 11.68.  $C_{26}H_{24}Mn_2N_6O_6P_2$  ber.: C, 45.37; H, 3.51; Mn, 15.96; N, 12.21%.)

## Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Förderung dieser Untersuchungen, dem Deutschen Akademischen Austauschdienst (DAAD) für ein Stipendium (an A.R.). Herrn Prof. W. Beck, München, und Herrn Prof. H. Brunner, Regensburg, sind wir für wertvolle Diskussionen zu Dank verpflichtet.

## Literatur

- 1 M. Herberhold und A. Razavi, *Angew. Chem.*, 84 (1972) 1150; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 11 (1972) 1092.
- 2 B.I. Swanson und S.K. Satija, *Chem. Commun.*, (1973) 40.
- 3 C.G. Barraclough und J. Lewis, *J. Chem. Soc.*, (1960) 4842.
- 4 N.G. Connelly und L.F. Dahl, *Chem. Commun.*, (1970) 880.
- 5 P.M. Treichel, E. Pitcher, R.B. King und F.G.A. Stone, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 2593.
- 6 H. Wawersik und F. Basolo, *Inorg. Chem.*, 6 (1966) 1066.
- 7 A. Poletti, G. Paliani, R. Cataliotti, A. Toffani und A. Santucci, *J. Organometal. Chem.*, 43 (1972) 377.
- 8 W. Beck und K. Lottes, *Chem. Ber.*, 98 (1965) 2657.
- 9 W. Beck, A. Melnikoff und R. Stahl, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 3721.
- 10 B.A. Frenz, J.H. Enemark und J.A. Ibers, *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 1288.
- 11 W. Beck und K. Lottes, *Z. Naturforsch. B.*, 19 (1964) 987.
- 12 W. Hieber, W. Beck und H. Tengler, *Z. Naturforsch. B.*, 15 (1960) 411; W. Hieber und H. Tengler, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 318 (1962) 136.
- 13 R.F. Lambert und J.D. Johnston, *Chem. Ind. (London)*, (1960) 1267.
- 14 H. Wawersik und F. Basolo, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 4626.
- 15 R. Middleton, J.R. Hull, S.R. Simpson, C.H. Tomlinson und P.L. Timms, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1973) 120.
- 16 A.J. Rest, persönliche Mitteilung; vgl. Abstracts VI. International Conference on Organometallic Chemistry, Amherst, Mass., August 1973, Vortrag 238.