

THIOPHEN-MANGANTRICARBONYL-KOMPLEXE

HELLMUT SINGER

Institut für Anorganische Chemie und Kernchemie der Universität Mainz (Deutschland)

(Eingegangen den 6. Dezember 1966)

Zahlreiche Komplexe vom Typ Aromat-M(CO)₃ bzw. [Aromat-M(CO)₃]⁺ der Metalle der 6. und 7. Nebengruppe sind beschrieben. Für entsprechende Thiophenkomplexe gibt es nur ein Beispiel, das Thiophen-Cr(CO)₃^{1,2,3}. Da bekannt ist, daß in der Reihe der Komplexe Aromat-Cr(CO)₃ methylierte Benzolhomologe gegenüber dem unsubstituierten Benzol zu höheren Ausbeuten und stabileren Produkten führen^{4,5}, wurde versucht, Metallcarbonylderivate mit methylierten Thiophenen als Liganden darzustellen. In vorliegender Untersuchung diente Manganpentacarbonylchlorid als Ausgangsprodukt; von diesem Metall sind noch keine Thiophenkomplexe beschrieben.

Analog der Reaktion von Aromaten^{6,7} führte die Umsetzung von Thiophenen mit Mn(CO)₅Cl bei Anwesenheit von AlCl₃ oder AlBr₃ in Petroläther zu kationischen π -Komplexen des Typs [(C₄H_{4-x}(CH₃)_xS)-Mn(CO)₃]⁺. Mit zunehmender Zahl von Methylsubstituenten am Thiophenring stiegen die Ausbeuten der erhaltenen Produkte an (Tabelle 1).

TABELLE 1

AUSBEUTEN DER DARGESTELLTEN KOMPLEXE

| <i>Thiophenderivat</i> | <i>Katalysator bei der Umsetzung mit Mn(CO)₅Cl</i> | <i>Reaktionstemperatur</i> | <i>Ausbeute des Komplexions als Reineckeat</i> |
|-------------------------|---|----------------------------|--|
| Tetramethylthiophen | AlCl ₃ | 110° | 33.0% |
| 2,3,5-Trimethylthiophen | AlCl ₃ | 110° | 28.5% |
| 2,5-Dimethylthiophen | AlCl ₃ | 110° | 13.0% |
| 2,5-Dimethylthiophen | AlBr ₃ | 100° | 23.5% |
| 3-Methylthiophen | AlBr ₃ | 100° | 18.5% |
| 2-Methylthiophen | AlBr ₃ | 100° | 6.5% |
| Thiophen | AlBr ₃ | 100° | 3.5% |

Beim 2,5-Dimethylthiophen und beim 3-Methylthiophen führten nur die Umsetzungen mit AlBr₃ zu reinen Verbindungen. 2-Methylthiophen und Thiophen selbst ergaben auch mit Aluminiumbromid keine völlig analysenreinen Kationenkomplexe. Das hat vor allem seinen Grund in der in dieser Reihenfolge abnehmenden Stabilität der gebildeten Ionen. Das UV-Spektrum des Tetramethylthiophen-Mn(CO)₃-Perchlorats, des stabilsten dieser Reihe, zeigt in einer sehr verdünnten

wässrigen Lösung bei 23° in 90 Minuten eine Abnahme der Extinktionen der charakteristischen Banden auf die Hälfte der Ausgangswerte. Bei 0° veränderte sich die Lösung erst nach mehreren Stunden merklich. Alle dargestellten Komplexe gaben gelbe Lösungen, die sich bei der Zersetzung unter Gasentwicklung entfärbten. — Nach der alkalischen Zersetzung des Tetramethyl- bzw. 2,5-Dimethylthiophenkomplexes wurde der unveränderte Kohlenwasserstoff gaschromatographisch nachgewiesen.

Die IR-Spektren der als braune Polyjodide gefällten Ionen wurden in Form von KBr-Preßlingen vermessen. Im Gebiet der CO-Valenzschwingungsfrequenzen traten jeweils zwei starke Banden auf, von denen die langwelligere breit und in einigen Fällen in zwei Absorptionen auflösbar war (Tabelle 2). Der Verlauf der Verschiebung

TABELLE 2

LAGE DER CO-VALENZSCHWINGUNGSBANDEN IN KATIONISCHEN THIOPHEN-Mn(CO)₃-KOMPLEXEN

| Thiophenderivat | 1. Bande | 2. Bande (cm ⁻¹) |
|-------------------------|----------|------------------------------|
| Thiophen | 2068 | 2008 |
| 2-Methylthiophen | 2067 | 2008 |
| 3-Methylthiophen | 2067 | 2004 |
| 2,5-Dimethylthiophen | 2063 | 2009 1991 |
| 2,3,5-Trimethylthiophen | 2059 | 1994 |
| Tetramethylthiophen | 2054 | 1995 1983 |

der Wellenzahlen mit zunehmender Substitution ist charakteristisch und entspricht den Befunden in der Reihe von Benzol-Cr(CO)₃-Komplexen⁸ bzw. [Aromat-Mn(CO)₃]⁺-Ionen⁶. Auch entsprechen sich die Verschiebungen vom Benzol-Cr(CO)₃ zum Thiophen-Cr(CO)₃ und vom [Benzol-Mn(CO)₃]⁺ zum [Thiophen-Mn(CO)₃]⁺ weitgehend (Tabelle 3); das ist ein Zeichen dafür, daß das Thiophen in

TABELLE 3

VERGLEICH DER CO-ABSORPTIONEN VON BENZOL- UND THIOPHENKOMPLEXEN

| | | | | |
|---|----------|------|------|-----------------------|
| Benzol-Cr(CO) ₃ | (Ref. 8) | 1971 | 1874 | 1860 cm ⁻¹ |
| Thiophen-Cr(CO) ₃ | (Ref. 8) | 1957 | 1855 | 1841 |
| Differenz: | | 14 | 19 | 19 |
| Benzol-Mn(CO) ₃ ⁺ | (Ref. 6) | 2083 | 2024 | cm ⁻¹ |
| Thiophen-Mn(CO) ₃ ⁺ | | 2068 | 2008 | |
| Differenz: | | 15 | 16 | |

beiden Fällen stärker als Elektronendonator auf die jeweilige M(CO)₃-Gruppe wirkt als das Benzol. Bedingt durch die positive Ladung des Zentralmetalls absorbieren die CO-Gruppen der Mangankomplexe bei höheren Wellenzahlen als die der Chromkomplexe.

Die Intensitäten der CH-Valenzschwingungen nehmen bei der Komplexbildung stark ab; die direkt an den Thiophenring gebundenen Protonen geben eine Bande bei 3040–3050 cm⁻¹, während die beiden stärksten Absorptionen der Methylgruppen bei ungefähr 2945 und 2910 cm⁻¹ auftreten. Die schwache Bande der C=C-

Bindungen in den Thiophenen wurde in den Komplexen um 80 bis 90 cm^{-1} nach niedrigeren Wellenzahlen verschoben beobachtet (Tabelle 4); in ihrer Intensität waren sie kaum verändert.

^1H -Kernresonanzspektren konnten nur von den Komplexen mit Tetra- und Trimethylthiophen erhalten werden (Tabelle 5). Die Komplexionen mit weniger

TABELLE 4

DIE C=C-SCHWINGUNGSFREQUENZEN IN THIOPHENEN UND IHREN KOMPLEXEN

| Thiophenderivat | C=C-Schwingung | | |
|-------------------------------------|--------------------|------------|---------------------|
| | Im freien Thiophen | Im Komplex | Differenz |
| Tetramethylthiophen | 1592 | 1499 | 93 cm^{-1} |
| 2,3,5-Trimethylthiophen | 1586 | 1498 | 88 |
| 2,5-Dimethylthiophen (vgl. Ref. 14) | 1562 | 1481 | 81 |

TABELLE 5

KERNRESONANZSPEKTREN

| Verbindung | Lösungsmittel | τ -Werte ^a | Zuordnung |
|--|----------------|----------------------------|--------------------|
| 2,3,5-Trimethylthiophen | CCl_4 | 7.98 | 3- CH_3 |
| | | 7.77 | 2- CH_3 |
| | | 7.67 | 5- CH_3 |
| | | 3.67 | 4-H |
| Trimethylthiophen- $\text{Mn}(\text{CO})_3$ -polyjodid | Aceton- d_6 | 7.41 | |
| | | 7.36 | |
| | | 7.32 ^b | |
| Tetramethylthiophen | DMSO- d_6 | 8.06 | 3,4- CH_3 |
| | | 7.78 | 2,5- CH_3 |
| Tetramethylthiophen- $\text{Mn}(\text{CO})_3$ -perchlorat | DMSO- d_6 | 7.64 | |
| | | 7.58 | |

^a Alle Resonanzen als Singulets. ^b Das Signal des einzelnen Protons konnte nicht mit Sicherheit ausgemacht werden.

Methylgruppen am Thiophenring zersetzten sich in den Lösungsmitteln wie Dimethylsulfoxyd oder Aceton so rasch, daß nur die Absorptionen der freien Thiophene gefunden wurden (verbreitert durch paramagnetische Manganverbindungen, die bei der Zersetzung auftreten). Aus der Intensitätsabnahme der Methylresonanzen im KMR-Spektrum der Tetramethylthiophenverbindung ging hervor, daß diese Substanz sich bei 37° in $\frac{3}{4}$ Stunden ungefähr zur Hälfte zersetzt hatte; die Banden des freien Thiophenderivates nahmen in der Zeit entsprechend zu. Die Daten der Tabelle 5 zeigen, daß die Signale der Methylgruppen sich in den Komplexen nach tieferen Feldern verschieben und ihre Auftrennung sich verringert.

Ausgehend von $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ konnten in analoger Weise keine Thiophenkomplexe des Rheniums erhalten werden. In einem Ansatz mit Tetramethylthiophen

wurde bei einer Steigerung der Reaktionstemperatur auf 135° nur das Kation⁹ $[\text{Re}(\text{CO})_6]^+$ in 25%iger Ausbeute bezogen auf $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ erhalten.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Analysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium des Max Planck-Institutes für Kohlenforschung (Mülheim) ausgeführt. Für die IR-Spektren wurde ein Leitz-Doppelstrahlgerät mit NaCl- bzw. CSBr-Prisma benutzt (die relativen Bandenintensitäten sind geschätzt). Die ¹H-KMR-Spektren wurden mit einem Varian-60-Spektrometer bei 37° Probertemperatur aufgenommen (TMS als innerer Standard, die chemischen Verschiebungen in τ -Werten). Für die UV-Spektren diente ein Zeiss-Spektralphotometer. Die gaschromatographischen Messungen wurden mit einem Perkin-Elmer-F₆-Gerät mit Flammenionisationsdetektor und Polyphenyläther als flüssiger Phase zwischen 80 und 140° durchgeführt.

Mangancarbonyl wurde dankenswerter Weise von der Ethyl Corporation, Detroit, zur Verfügung gestellt; $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}$ wurde daraus nach einer Literaturvorschrift erhalten¹⁰. Tetramethylthiophen¹¹ und 2,3,5-Trimethylthiophen¹² wurden nach bekannten Vorschriften dargestellt. Die übrigen Thiophene wurden von der Firma Fluka bezogen. Sie wurden vor der Reaktion destilliert und gaschromatographisch auf ihre Reinheit geprüft. Die Reaktionen wurden unter gereinigtem Stickstoff ausgeführt.

Tetramethylthiophen-mangantricarbonyl-Kation¹³

Zu 120 mg $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}$ in 4 ml Petroläther (Sdp. 110–140°) wurden 0.25 ml Tetramethylthiophen und 300 mg verriebeenes AlCl_3 hinzugefügt und unter Stickstoff 6 Stunden auf 110° (Badtemperatur) erhitzt. Das dunkelrote Reaktionsöl wurde mit ungefähr 10 g Eis zersetzt und die gelbe wässrige Phase so oft mit jeweils 4 ml Chloroform ausgeschüttelt, bis dieses farblos blieb. Das Kation wurde danach als rosarotes Reineckeat, als braunes Polyjodid oder als in gelben Nadeln ausfallendes Perchlorat isoliert. Die Niederschläge wurden abfiltriert, gut gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Es wurden 105 mg Reineckeat, $[\text{C}_4(\text{CH}_3)_4\text{S}-\text{Mn}(\text{CO})_3][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]$, erhalten (33.0% Ausbeute); Zersetzung ab 150°. (Gef.: C, 30.1; H, 2.9; Cr + Mn, 17.7; N, 13.9; O, 8.2; S, 26.1. $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{CrMnN}_6\text{O}_3\text{S}_5$ ber.: C, 30.14; H, 3.04; Cr, 8.70; Mn, 9.19; N, 14.06; O, 8.03; S, 26.83%.)

$[\text{C}_4(\text{CH}_3)_4\text{S}-\text{Mn}(\text{CO})_3]\text{ClO}_4$. (Gef.: S, 8.1. $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ClMnO}_7\text{S}$ ber.: S, 8.46%.)
Das UV-Spektrum des Perchlorats in Wasser: 1. Maximum bei 355 m μ ($\epsilon = 980$), 2. Maximum bei 292 m μ ($\epsilon = 1340$), <270 m μ sehr starker Anstieg der Extinktion.

IR-Spektrum des Polyjodids: 2946(sh), 2928(m), 2889(w), 2054(vs), 1995(vs), 1983(vs), 1499(w), 1447(s, breit), 1385(s), 1142(w), 1092(w), 1075(w), 1028(s), 871(vw), 686(w), 655(m), 613(s), 580(sh), 520(m), 469(w), 394(m), 380(sh) cm^{-1} .

IR-Spektrum von Tetramethylthiophen (kapillar): 2920(vs), 2867(s), 2747(w), 1592(w), 1451(s, breit), 1400(m), 1389(m), 1242(m), 1165(s), 1111(m), 1092(w), 1017(w), 961(m), 813(w), 708(m), 517(w) cm^{-1} .

2,3,5-Trimethylthiophen-mangantricarbonyl-Kation

Darstellung und Aufarbeitung entsprechend dem Tetramethylthiophen-

komplex. Ausbeute 28.5%; Zersetzung des Reineckeats ab 145°.

$[C_4H(CH_3)_3S-Mn(CO)_3][Cr(NH_3)_2(SCN)_4]$. (Gef.: C, 29.4; H, 2.9; O, 8.8; S, 27.3. $C_{14}H_{16}CrMnN_6O_3S_5$ ber.: C, 28.81; H, 2.76; O, 8.22; S, 27.47%.)

IR-Spektrum des Polyjodids: 3043(m), 2946(m), 2901(w), 2059(vs), 1994(vs), 1498(w), 1465(w), 1447(s), 1436(sh), 1386(s), 1204(m), 1130(w), 1082(w), 1034(s), 885(w), 858(w) cm^{-1} .

2,5-Dimethylthiophen-mangantricarbonyl-Kation

Zu 100 mg $Mn(CO)_5Cl$ in 4 ml Petroläther (Sdp. 110–140°) wurden 0.25 ml Dimethylthiophen und ungefähr 300 mg $AlBr_3$ hinzugefügt. Die Mischung wurde 6 Stunden auf 100° (Badtemperatur) erhitzt. Nach dem Aufarbeiten wie beim Tetramethylthiophenkomplex wurden 59 mg Reineckeat (23.5% Ausbeute) erhalten; Zersetzung ab 140°.

$[C_4H_2(CH_3)_2S-Mn(CO)_3][Cr(NH_3)_2(SCN)_4]$. (Gef.: C, 27.3; H, 2.4; Cr + Mn, 19.4; O, 8.7; S, 27.2. $C_{13}H_{14}CrMnN_6O_3S_5$ ber.: C, 27.42; H, 2.48; Cr, 9.13; Mn, 9.65; O, 8.43; S, 28.15%.)

IR-Spektrum des Polyjodids: 3050(m), 2951(m), 2912(m), 2853(w), 2063(vs), 2009(vs), 1991(vs), 1481(w), 1449(s), 1383(m), 1314(w), 1218(w), 1162(w), 1153(w), 1052(w), 1034(w), 864(m), 714(w) cm^{-1} .

3-Methylthiophen-mangantricarbonyl-Kation

Darstellung analog dem 2,5-Dimethylthiophenkomplex. Ausbeute an Reineckeat: 18.5%; Zersetzung ab 160°. $[C_4H_3(CH_3)S-Mn(CO)_3][Cr(NH_3)_2(SCN)_4]$. Gef.: C, 26.7; H, 2.3; Cr + Mn, 19.6; O, 9.0; S, 28.6. $C_{12}H_{12}CrMnN_6O_3S_5$ ber.: C, 25.95; H, 2.16; Cr, 9.36; Mn, 9.89; O, 8.64; S, 28.87%.)

DANK

Herrn Prof. Dr. R. BOCK, Herrn Prof. Dr. F. STRASZMANN und Herrn Priv. Doz. Dr. G. WINKHAUS danke ich für Instituts- und Sachmittel. Der Ethyl Corporation (Detroit) sei für Überlassung von Mangancarbonyl, Herrn F. WOLF für die Aufnahme der IR-Spektren und Herrn G. H. HEIN für die Darstellung des Trimethylthiophens gedankt. Der Autor ist ferner dem Verband der Chemischen Industrie für ein Liebig-Stipendium zu Dank verpflichtet.

ZUSAMMENFASSUNG

Kationische Mangantricarbonyl-Komplexe mit Thiophen und methylierten Thiophenen als Liganden wurden dargestellt und spektroskopisch untersucht.

SUMMARY

Cationic manganese tricarbonyl derivatives with thiophene and methyl-substituted thiophenes as ligands were prepared and characterized spectroscopically.

LITERATUR

- 1 E. O. FISCHER UND K. ÖFELE, *Chem. Ber.*, 91 (1958) 2395.
 - 2 M. F. BAILEY UND L. F. DAHL, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 1306.
 - 3 K. ÖFELE, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 1732.
 - 4 E. O. FISCHER UND K. ÖFELE, *Z. Naturforsch.*, 13b (1958) 458.
 - 5 B. NICHOLLS UND M. C. WHITING, *J. Chem. Soc.*, (1959) 551.
 - 6 G. WINKHAUS, L. PRATT UND G. WILKINSON, *J. Chem. Soc.*, (1961) 3807.
 - 7 T. H. COFFIELD, V. SANDEL UND R. D. CLOSSON, *J. Am. Chem. Soc.*, 79 (1957) 5826.
 - 8 R. D. FISCHER, *Chem. Ber.*, 93 (1960) 165.
 - 9 W. HIEBER UND TH. KRUCK, *Z. Naturforsch.*, 16b (1961) 709.
 - 10 E. W. ABEL UND G. WILKINSON, *J. Chem. Soc.*, (1959) 1501.
 - 11 R. GAERTNER UND R. G. TONKYN, *J. Am. Chem. Soc.*, 73 (1951) 5872.
 - 12 M. A. YOUTZ UND P. P. PERKINS, *J. Am. Chem. Soc.*, 51 (1929) 3511.
 - 13 H. SINGER, *Z. Naturforsch.*, 21b (1966) 810.
 - 14 J. GARACH UND J. LECOMTE, *Bull. Soc. Chim. France*, (1946) 423.
- J. Organometal. Chem.*, 9 (1967) 135-140