

Preliminary communication

METALLORGANISCHE LEWIS-BASEN

XXXVIII*. MONOMERE MANGANCARBONYL-ARSENIDE

R. MÜLLER und H. VAHRENKAMP*

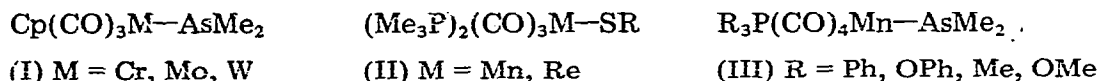
*Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg, Albertstr. 21, D-7800 Freiburg
 (Deutschland)*

(Eingegangen den 16. Februar 1978)

Summary

Phosphine-substituted manganese carbonyl arsenides $R_3P(CO)_4MnAsMe_2$ ($R = Ph, OPh, Me, OMe$) which are stable at and below room temperature are prepared from Me_2AsCl and the anions $R_3P(CO)_4Mn^-$. Their Lewis basicity is shown by the formation of arsenic bridged dinuclear complexes with metal carbonyls.

Einfache Metallcarbonyl-Arsenide wie $(CO)_5MnAsMe_2$ [2] und $(CO)_4CoAsMe_2$ [2, 3] sind instabil und zersetzen sich schon bei sehr tiefen Temperaturen durch Reaktion mit sich selbst unter CO-Abspaltung und Oligomerisierung. Eine Stabilisierung solcher metallorganischer Lewis-Basen gelingt auf Seiten der Metallatome durch Erhöhung der Elektronendichte und Herabsetzung der Neigung zur CO-Substitution. Dies wurde von Malisch [4] bei den Metall-Arsen-Basen I durch Benutzung der Cyclopentadienyl-Liganden und von uns [5] bei den Metall-Schwefel-Basen II durch Einführung von Phosphinliganden erreicht. Bei der Übertragung unserer Erfahrungen auf Mangan-Arsen-Komplexe stellten wir fest, dass hier im Gegensatz zu den Mangan-Schwefel-Verbindungen II schon ein Phosphinligand genügt, um die neuen Organometall-Arsenide III stabil zu machen.



Ausgangsmaterial für die Komplexe III waren die entsprechend substituierten Carbonylmanganat-Anionen $R_3P(CO)_4Mn^-$, die durch Reduktion von $R_3P(CO)_4MnBr$ mit Na/K-Legierung gewonnen wurden. Diese liessen sich bei $-30^\circ C$ in Hexan durch heterogene Reaktion mit Me_2AsCl in Ausbeuten von 70—85% in die Mangan-Arsenide III überführen. Alle vier Komplexe III wurden

*LXXXVII Mitteilung siehe Ref. 1.

TABELLE 1

IR- UND NMR-DATEN DER KOMPLEXE III

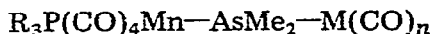
R ₃ P in III	ν(CO)-Valenzschwingungen (cm ⁻¹ , in Cyclohexan)	NMR-Spektrum (Benzol, int. TMS)	
		δ(AsMe ₂) (ppm)/J (Hz)	δ(PR ₃) (ppm)/J (Hz)
Ph ₃ P	2043m, 1976st, 1959sst, 1952sst	1.33/-	7.3/-
(PhO) ₃ P <i>cis</i>	2056m, 1991m, 1976sst, 1964(Sch)	1.33/-	7.1/-
(PhO) ₃ P <i>trans</i>	1976sst	1.44/0.7	7.1/-
Me ₃ P	2043m, 1975m, 1959sst, 1949st	1.42/0.4	0.85/8.9
(MeO) ₃ P	2052m, 1989st, 1968sst, 1954(Sch)	1.43/0.7	3.20/11.2

durch Elementaranalysen und dampfdruckosmetrische Molekulargewichtsbestimmungen charakterisiert.

Die orange bis rot gefärbten Komplexe III zersetzen sich bei Raumtemperatur sehr langsam, bei tieferen Temperaturen sind sie stabil. Sie sind gut löslich in allen organischen Lösungsmitteln und sehr luftempfindlich. Beim Erhitzen in Lösung auf etwa 50°C zerfallen die Arsenide mit PR₃ = PPh₃ und P(OPh)₃ unter Abspaltung des Phosphins und Bildung von [(CO)₄MnAsMe₂]₂, die Arsenide mit PR₃ = PMe₃ und P(OMe)₃ zersetzen sich langsamer und in unübersichtlicher Weise.

Die IR-Spektren legen durch 4 CO-Valenzschwingungen für die Komplexe III die *cis*-Stellung der R₃P- und AsMe₂-Liganden fest. Nur für den (PhO)₃P-Komplex weist das NMR-Spektrum ein 1/1-Isomergemisch, vermutlich aus den *cis*- und *trans*-Isomeren, aus. Die Tabelle 1 fasst die spektroskopischen Daten zusammen.

Gegenüber Metallcarbonylen mit substituierbaren CO-Gruppen erweisen sich die Metallcarbonyl-Arsenide III als ausgezeichnete Donorliganden. Bisher konnten, ausgehend von Fe(CO)₂(NO)₂, Co(CO)₅NO, Fe₂(CO)₉ und W(CO)₅·THF die Zweikernkomplexe IV–VII dargestellt werden. Von diesen haben wir die Verbindungen VI schon auf anderem Wege gewonnen [6, 7]. Vielfach tritt bei der Bildung der Zweikernkomplexe eine *cis*→*trans*-Umlagerung der Liganden am Mangan ein, was sich an den IR-Spektren zeigt, die mit Hilfe derer von zwei Komplexen VI mit bekannter Struktur [8] zugeordnet werden können.



(IV) M(CO)_n = Fe(NO)₂CO; R₃P = Ph₃P

(V) M(CO)_n = Co(CO)₂NO; R₃P = (PhO)₃P

(VI) M(CO)_n = Fe(CO)₄; R₃P = Me₃P

(VII) M(CO)_n = W(CO)₅; R₃P = (MeO)₃P

Die metallorganischen Lewis-Basen III sind somit potente Vorstufen zum Aufbau der uns beschäftigenden Übergangsmetall-Mehrkernkomplexe.

Darstellung der Komplexe III

Jeweils 20 mmol der Carbonylmetallate KMn(CO)₄PR₃ [9, 10] mit PR₃ = PPh₃, P(OPh)₃, PMe₃, P(OMe)₃ wurden in 100 ml Hexan aufgeschlämmt. Dazu wurde bei -30°C jeweils eine Lösung von 2.53 g (18 mmol) Me₂AsCl in 50 ml Hexan getropft und 15 h bei -30°C gerührt. Dann wurde schnell filtriert und bei -10°C im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Die so gewonnenen rohen Mangan-

carbonyl-Arsenide III konnten zu weiteren Reaktionen verwendet werden. Zur analytischen Charakterisierung (Tab. 2) wurden sie zweimal bei -30°C aus Hexan umkristallisiert.

TABELLE 2

EIGENSCHAFTEN UND ANALYSEN DER KOMPLEXE III

R_3P in III	Schmp. ($^{\circ}\text{C}$, Zers.)	Ausb. (%)	Farbe	Formel	Analysen (Gef. (ber.) (%))			Mol-gew.
					C	H	Mn	
Ph_3P	56	76	gelborange	$\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{AsMnO}_4\text{P}$	54.42 (53.96)	4.08 (3.96)	10.00 (10.28)	494 (534.3)
$(\text{PhO})_3\text{P}$	41	86	orangerot	$\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{AsMnO}_7\text{P}$	49.67 (49.51)	3.66 (3.64)	9.20 (9.44)	553 (582.3)
Me_3P	6	82	orange	$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{AsMnO}_4\text{P}$	31.01 (31.06)	4.37 (4.34)	16.00 (15.78)	334 (343.1)
$(\text{MeO})_3\text{P}$	46	71	gelborange	$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{AsMnO}_7\text{P}$	26.95 (27.30)	3.97 (3.82)	13.70 (13.87)	400 (396.1)

Dank

Diese Arbeiten wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Literatur

- 1 M. Börner und H. Vahrenkamp, Chem. Ber., im Druck.
- 2 E.W. Abel und G.V. Hutson, J. Inorg. Nucl. Chem., 30 (1968) 2339.
- 3 Y.L. Baay und A.G. McDiarmid, Inorg. Chem., 8 (1969) 986.
- 4 W. Malisch und M. Kuhn, Angew. Chem., 86 (1974) 51; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 13 (1974) 84.
- 5 V. Küllmer und H. Vahrenkamp, Chem. Ber., 110 (1977) 3799.
- 6 A. Mayr, W. Ehl und H. Vahrenkamp, Chem. Ber., 107 (1974) 3860.
- 7 H.J. Langenbach und H. Vahrenkamp, Chem. Ber., 110 (1977) 1195.
- 8 E. Keller und H. Vahrenkamp, Chem. Ber., 111 (1978) 65.
- 9 R.B. King, Acc. Chem. Res., 3 (1970) 417.
- 10 J.E. Ellis und E.A. Flom, J. Organometal. Chem., 99 (1975) 263.