

DIE UMSETZUNG VON HYDRIDOPENTACARBONYLMANGAN MIT TRIPHENYLARSAN IN GEGENWART VON SAUERSTOFF

HEINZ BERKE * und MICHAEL STUMPP

Fakultät für Chemie, Universität Konstanz, Postfach 5560, 7750 Konstanz (B.R.D.)

(Eingegangen den 29. November 1979)

Summary

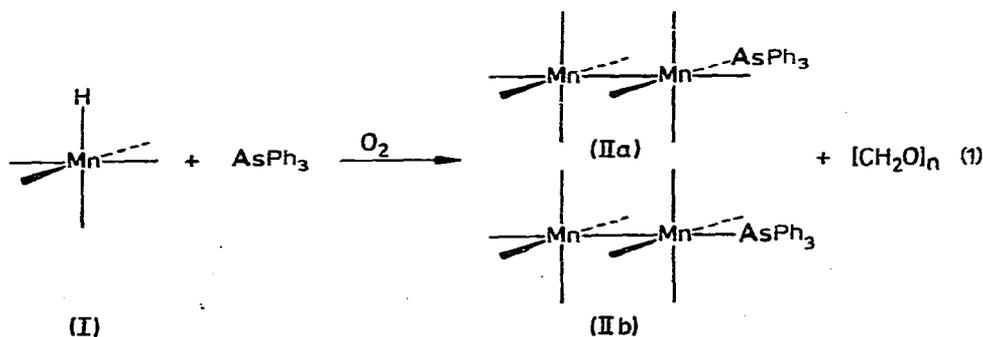
The reaction of $\text{HMn}(\text{CO})_5$ with triphenylarsane in the presence of oxygen leads to *cis*- and *trans*-nonacarbonyl(triphenylarsane)₂dimanganese compounds and formaldehyde.

Zusammenfassung

Die Reaktion von $\text{HMn}(\text{CO})_5$ mit Triphenylarsan führt in Gegenwart von Sauerstoff zu *cis*- und *trans*-Nonacarbonyl(triphenylarsan)₂dimangan-Verbindungen und Formaldehyd.

Einleitung

Hydridopentacarbonylmangan(I) wird durch Reaktion mit tertiären Phosphan- und Arsinbasen [1,2] unter formalen CO-Austausch in *cis*-substituierte Metallcarbonylwasserstoffverbindungen überführt. Wir fanden, dass in Gegenwart von Luftsauerstoff die Reaktion von I mit Triphenylarsan einen völlig anderen Verlauf nimmt. Selbst bei -10°C beobachtet man unter Gelbfärbung der Lösung eine schnelle Umsetzung nach der Gleichung 1.



Nach chromatographischen Aufarbeiten erhält man als überwiegende metallorganische Komponenten *cis*- und *trans*-Nonacarbonyltriphenylarsandimangan (IIa bzw. IIb). Beide Verbindungen wurden spektroskopisch bzw. elementaranalytisch charakterisiert.

Die Strukturvorschläge für die Isomeren IIa bzw. IIb stützen sich ganz wesentlich auf ihre IR-Spektren im $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Bereich, da $^1\text{H-NMR}$ -Spektren und Elementaranalyse nur Aussagen über die Zusammensetzung der Komplexe erlauben. Das Auftreten von 5 $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Banden für IIb ist im Einklang mit einer C_{4v} -Anordnung des Gesamtmoleküls. Bei IIa (C_s -Symmetrie) wären 9 Banden zu erwarten, von denen 7 aufgefunden werden konnten (vgl. Lit. 3, 4).

Neben IIa und IIb konnte im geringen Umfang auch *cis*- $\text{HMn}(\text{CO})_4\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ($\nu(\text{C}\equiv\text{O})$, n-Hexan, 2078, 1988, 1975, 1963 cm^{-1} identifiziert werden, welches das ausschliessliche Produkt bei der Umsetzung von I mit $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ unter Luftausschluss darstellt [2].

Der mit Petrolether extrahierte Rückstand der Umsetzung nach obiger Gleichung wurde mit verdünnter HCl aufgeschlossen und auf Formaldehyd geprüft. Sowohl die Farbreaktion mit Fuchsin/schwefelige Säure als auch das Dimedonderivat (F.p. 191°C) ergaben positive Nachweise [5].

Die analoge Umsetzung von I mit Triphenylphosphan in Gegenwart von O_2 nimmt nur zu einem sehr geringen Teil den oben geschilderten Verlauf. IR-spektroskopisch wurden in der Reaktionslösung $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Banden entdeckt, die einer Triphenylphosphan-analogen Verbindung zu IIb zugeschrieben werden können. Eine Abtrennung dieses Komplexes war wegen der geringen Mengenverhältnisse nicht möglich. Formaldehyd konnte ebenfalls aus dieser Reaktion nicht identifiziert werden. Dagegen wurde die literaturbekannte *cis*- $\text{HMn}(\text{CO})_4\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ [2,6]-Verbindung chromatographisch abgetrennt und in hoher Ausbeute >90% isoliert; dieser Reaktionsweg entspricht damit den Beobachtungen von Brown et al. [2].

Ein analoger Reaktionsverlauf, wie der von uns im System I/ $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ gefundene, konnte von King et al. [7] bei der Behandlung von $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$ mit CO/H_2 unter Druck und erhöhter Temperatur beobachtet werden. Durch Hydrogenolyse gebildetes I reagiert unter der dort gegebene Bedingung zu Formaldehyd.

Für einen detaillierten Reaktionsmechanismus und den damit verbundenen speziellen Fragen nach den Gründen für die Sonderstellung des Triphenylarsan-Liganden und für das Auftreten von monosubstituierten Mangancarbonylen konnten noch keine eindeutigen Anhaltspunkte gewonnen werden. Es besteht jedoch berechtigter Anlass einen radikalischen Reaktionsverlauf aufgrund der initierenden Rolle des Sauerstoffs anzunehmen. Möglicherweise werden intermediär Formylradikale ausgebildet in Analogie zu den Ergebnissen der nachfolgend erwähnten Arbeiten.

Rathke und Feder [8] haben für die Co- und Mn-katalysierte Hydrierung von CO radikalische Zwischenprodukte postuliert. Ebenso wurde von Bergman und Jones [9] die Bildung von Aldehyden aus $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{R}$ und $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{H}$ über einen Radikalreaktionspfad diskutiert.

Zusätzliche Aufschlüsse über den Reaktionsweg nach obiger Gleichung werden aus den Untersuchungen weiterer Ligandsysteme, die die Reaktion von I zu Formaldehyd ermöglichen, erwartet.

Experimenteller Teil

Umsetzung von I mit Triphenylarsan in Gegenwart von Sauerstoff

I dargestellt nach Lit. 10 aus 1 g $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ wird bei -10°C mit einer Lösung von 1.6 g Triphenylarsan in Petrolether versetzt. Das Reaktionsgefäß wird leicht evakuiert und wenig Luft wird eingesaugt. Nach mehrstündigem Rühren bei -10°C wird abfiltriert. Das Filtrat wird an einer Kieselsäule unter Schutzgas chromatographiert. Mit Petrolether eluierte man zunächst wenig $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$. Später erhält man mit Toluol/Petrolether 1/19 IIb, welches nach dem Abziehen des Lösungsmittels aus wenig Petrolether bei -80°C umkristallisiert wird. Der obige Filtrerrückstand wird mit Petrolether in einer Soxhletapparatur extrahiert. Der Extraktionsrückstand wird mit verdünnter HCl aufgeschlossen und auf Formaldehyd geprüft [5]. Die Extraktionslösung wird abgezogen und der Rückstand aus CH_2Cl_2 /Petrolether bei -80°C umgefällt. Die hellgelben Kristalle von IIa sind nach dem Waschen mit Petrolether analysenrein.

cis-Nonacarbonyl(triphenylarsan)dimangan (IIa)

IR (Lösung CCl_4 , cm^{-1}) 2102s, 2085s, 2028sst, 2002(Sch), 1955st, 1940(Sch), 1920st; $^1\text{H-NMR}$ (35°C , Lösung CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$) 7.34–7.54. F.p. 130°C . Gef.: C, 48.49; H, 2.22; Mn, 15.93. $\text{C}_{27}\text{H}_{15}\text{AsMn}_2\text{O}_9$ (668.21) ber.: C, 48.53; H, 2.26; Mn, 16.44%.

trans-Nonacarbonyl(triphenylarsan)dimangan (IIb)

IR (Lösung n-Hexan, cm^{-1}) 2098m, 2020st, 2000sst, 1977st, 1943st; $^1\text{H-NMR}$ (35°C , Lösung CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$) 7.3–7.56. F.p. 56°C . Gef.: C, 48.26; H, 2.34; Mn, 15.98. $\text{C}_{27}\text{H}_{15}\text{AsMn}_2\text{O}_9$ (668.21) ber.: C, 48.53; H, 2.26; Mn, 16.44%.

Literatur

- 1 B.L. Booth und R.N. Haszeldine, *J. Chem. Soc. A*, (1966) 157.
- 2 B.H. Byers und T.L. Brown, *J. Organometal. Chem.*, 127 (1977) 181.
- 3 M.L. Ziegler, H. Haas und R.K. Sheline, *Chem. Ber.*, 98 (1965) 2454.
- 4 J.T. Moelwyn-Hughes, A.W.B. Garner und N. Gordon, *J. Organometal. Chem.*, 26 (1971) 373.
- 5 Methoden der Organischen Chemie, Houben-Weyl, Band 2, Thieme Verlag, Stuttgart, 1953.
- 6 W. Hieber und H. Duchatsch, *Chem. Ber.*, 98 (1965) 2933.
- 7 R.B. King, A.D. King Jr., M.Z. Iqbal und C.C. Frazier, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100 (1978) 1687.
- 8 J.W. Rathke und H.M. Feder, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100 (1978) 3623.
- 9 W.D. Jones und R.G. Bergman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 101 (1979) 5447.
- 10 R.B. King, *Organometallic Syntheses*, Academic Press, New York, 1965, S. 158.