

Journal of Organometallic Chemistry, 152 (1978) 329–336
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

DIE PHOTO-INDUZIERTE REAKTION VON DEKACARBONYL-DIMANGAN MIT AMMONIAK; KRISTALL- UND MOLEKÜLSTRUKTUR DES PRODUKTS [*fac*-Mn(CO)₃(NH₃)₃][Mn(CO)₅]

MAX HERBERHOLD*, FRIEDRICH WEHRMANN, DIETMAR NEUGEBAUER
 und GOTTFRIED HUTTNER*

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität, Lothstr. 17, D-8000 München 2 (B.R.D.)

(Eingegangen den 22. Dezember 1977)

Summary

The photolysis of Mn₂(CO)₁₀ (I) in pentane solution in the presence of ammonia leads to the salt [*fac*-Mn(CO)₃(NH₃)₃][Mn(CO)₅] (III). The crystal and molecular structure of III has been determined by X-ray diffraction. The Mn—C bond lengths are surprisingly similar both in the octahedral cation [*fac*-Mn(CO)₃(NH₃)₃]⁺ (176.9(10) pm (av.)) and in the trigonal-bipyramidal anion [Mn(CO)₅]⁻ (177.4(12) pm (av.)). Cations of the type [*fac*-Mn(CO)₃L₃]⁺ (L = NH₃, CH₃C≡N) react with water to give tetranuclear [Mn(CO)₃OH]₄ (IV).

Zusammenfassung

Die Photolyse von Mn₂(CO)₁₀ (I) in Pentanlösung in Gegenwart von Ammoniak führt zum Salz [*fac*-Mn(CO)₃(NH₃)₃][Mn(CO)₅] (III), dessen Kristall- und Molekülstruktur mit Hilfe einer Röntgenstrukturanalyse bestimmt wurde. Die Mn—C-Bindungslängen sind im oktaedrischen Kation [*fac*-Mn(CO)₃(NH₃)₃]⁺ (Mittelwert 176.9(10) pm) und im trigonal-bipyramidalen Anion [Mn(CO)₅]⁻ (Mittelwert 177.4(12) pm) überraschend ähnlich. Kationen des Typs [*fac*-Mn(CO)₃L₃]⁺ (L = NH₃, CH₃C≡N) reagieren mit Wasser zu vierkernigem [Mn(CO₃OH)]₄ (IV).

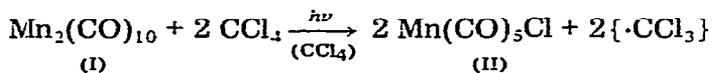
Zweikernige Carbonylmetall-Komplexe mit Metall—Metall-Bindung (z.B. M₂(CO)₁₀ (M = Mn, Re) oder Cp₂M₂(CO)₆ (M = Mo, W; Cp = Cyclopentadienyl, C₅H₅) werden unter UV-Bestrahlung in zwei Hälften gespalten [1]. Es besteht heute allgemeine Übereinstimmung, dass die Photochemie dieser Zweikernkom-

* Neue Anschrift: Fachbereich Chemie, Lehrstuhl für Synthetische Anorganische Chemie, Universität Konstanz, D-7750 Konstanz (B.R.D.)

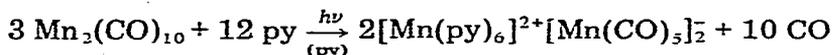
plexe auf der primären Photolyse der Metall—Metall-Bindung beruht; die Abspaltung eines CO-Liganden aus dem angeregten Molekül scheint praktisch keine Rolle zu spielen

A. Allgemeines zur Photochemie von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$

Die im UV-Spektrum von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ (I) auftretende intensive Absorption bei ca. 340 nm ($\epsilon \sim 2 \times 10^4 \text{ mol l}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) lässt sich einem erlaubten Übergang des Typs $d\sigma(\text{Mn—Mn}) \rightarrow d\sigma^*(\text{Mn—Mn})$ zuordnen [2]. In Übereinstimmung hiermit führt die Anregung von I in diesem Bereich zu einer homolytischen Spaltung der Metall—Metall-Bindung; die entstehenden $\cdot\text{Mn}(\text{CO})_5$ -Radikale können durch "spin trapping" [3] indirekt nachgewiesen werden. So zeigt eine bei -30°C bestrahlte Lösung von I in Methylenchlorid in Gegenwart von überschüssigem 2,3,5,6-Tetramethyl-1-nitrosobenzol (RNO) das charakteristische ESR-Spektrum des Aminyloxid-Radikals $\text{Mn}(\text{CO})_5[\cdot\text{N}(\text{O})\text{R}]$ [3]. In CCl_4 -Lösung wird I unter Bestrahlung vollständig in $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}$ (II) umgewandelt; die Quantenausbeute des Verschwindens von I ($\phi \sim 0.5$) ist ungefähr halb so gross wie die Quantenausbeute der Bildung von II ($\phi \sim 1.0$) [4]. Dies lässt sich am besten so deuten, dass ein Lichtquant zwei $\cdot\text{Mn}(\text{CO})_5$ -Radikale erzeugt, die — jedes für sich — in einer bimolekularen Reaktion mit dem Solvens unter Cl-Abstraktion reagieren [5].

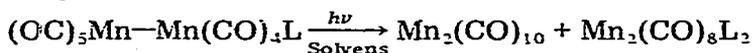


In koordinierenden Solvenzien wie Pyridin (py), Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid resultiert die Photolyse von I dagegen in einer intramolekularen Redoxreaktion [6], z.B.



Auch in Tetrahydrofuran (THF) läuft eine Valenzdisproportionierung ab; das ESR-Signal der bestrahlten Lösung wird heute, nach langen Diskussionen, dem $[\text{Mn}(\text{THF})_6]^{2+}$ -Kation zugeschrieben, während das IR-Spektrum die Anwesenheit des Anions $\text{Mn}(\text{CO})_5^-$ anzeigt [7].

In Gegenwart von potentiellen Liganden L lässt sich die Photolyse von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ -Lösungen (in Hexan oder Benzol) zur Darstellung von substituierten Derivaten des Typs $\text{Mn}_2(\text{CO})_9\text{L}$ (L = Nitril [8], Pyridin [8], t-Phosphan [8,9] oder Arsan [9]) bzw. $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{L}_2$ (L = Phosphit, t-Phosphan oder Arsan) [9,10] heranziehen. Im Falle P- und As-haltiger Liganden (L) ist die Bildung des disubstituierten Derivats stark bevorzugt [9]. Dies wird damit erklärt [4,9], dass der axial-monosubstituierte Komplex photolytisch in einer Sekundärreaktion an der Mn—Mn-Bindung gespalten wird und sich bei der Rekombination der Radikale der disubstituierte Komplex bildet.



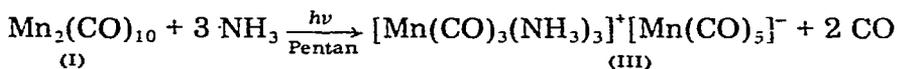
Im Falle N-haltiger Liganden bleibt die photo-induzierte Substitution jedoch beim monosubstituierten Derivat $\text{Mn}_2(\text{CO})_9\text{L}$ stehen, das in geringen Ausbeuten

(3–7%) entsteht und nach den IR-Spektren den Liganden L in equatorialer Position trägt [8]. Nur mit L = PF₃ ist ein schrittweiser Einbau von 3 Liganden zu Mn₂(CO)_{10-n}(PF₃)_n (n = 1, 2, 3) beobachtet worden [11] (vgl. [9]).

Es kann angenommen werden [4,11], dass die Photosubstitution von CO-Liganden nicht am intakten Mn₂(CO)₁₀-Molekül, sondern an den photolytisch erzeugten Radikalen ·Mn(CO)₅ einsetzt. Dasselbe gilt vermutlich für die photoinduzierte Valenzdisproportionierung in koordinierenden Lösungsmitteln. Auch für thermische Reaktionen von I wird die reversible homolytische Spaltung der Metall–Metall-Bindung als Aktivierungsschritt in Betracht gezogen [12].

B. Photoreaktion von Mn₂(CO)₁₀ mit Ammoniak in Lösung

Obwohl die Photolyse von Mn₂(CO)₁₀ (I) in Hexan in Gegenwart von Pyridin (py) zum equatorial substituierten Derivat Mn₂(CO)₉(py) führt [8], gelang die analoge Reaktion mit Ammoniak nicht. Beim Durchleiten von gasförmigem Ammoniak durch eine Lösung von I in Pentan oder Hexan unter gleichzeitiger Bestrahlung entstand nicht das erwartete monosubstituierte Derivat Mn₂(CO)₉(NH₃) [13], sondern es fiel das Produkt der Valenzdisproportionierung, [*fac*-Mn(CO)₃(NH₃)₃][Mn(CO)₅] [14], aus der Lösung aus.



Das gelbe, diamagnetische Salz III wurde erstmals von Behrens und Mitarbeitern [14] aus Mn₂(CO)₁₀ (I) in flüssigem Ammoniak dargestellt und insbesondere anhand seines IR-Spektrums charakterisiert, das im ν(C=O)-Bereich auf eine Überlagerung der Banden des [*fac*-Mn(CO)₃(NH₃)₃]⁺-Kations (2030s und 1913ss cm⁻¹ (THF) im BPh₄⁻-Salz) und des Mn(CO)₅⁻-Anions (1898s und 1863s cm⁻¹ in THF [15,7]) zurückgeführt werden kann. Im ¹H-NMR-Spektrum von III wird nur eine breite Absorption der NH₃-Protonen bei δ ~ 2.8 (Aceton-d₆, -30°C) beobachtet. Das ¹³C-NMR-Spektrum zeigt zwei Signale vergleichbarer Intensität im Bereich terminaler CO-Liganden (δ 220.6 bzw. 239.4 in THF-d₈ bei -80°C); aus einem Vergleich mit dem Salz [Mn(CO)₃(NH₃)₃][B(C₆H₅)₄] [14], das ¹³C-Signale bei δ 220.4 (Kation) bzw. 136.5, 125.9 und 122.1 (Phenylgruppen des Anions) aufweist, ergibt sich die Zuordnung der Absorption bei δ 220.6 zum Triammintricarboxylmangan(I)-Kation. Komplex III ist luftbeständig, er zersetzt sich oberhalb ca. 150°C unter Rückbildung von Mn₂(CO)₁₀, das auch im Massenspektrum gefunden wird; im Felddesorptions-Spektrum [16] tritt daneben auch Mn₂(CO)₉(NH₃) auf. Die Struktur von III wurde anhand einer Röntgenstrukturanalyse sichergestellt (siehe unten).

Das Salz III ist in Wasser etwas löslich; beim Erhitzen in wasserhaltigem Tetrahydrofuran entsteht ein vierkerniger Hydroxo-Komplex [Mn(CO)₃OH]₄ (IV), der, nach dem IR-Spektrum, dem analogen Rhenium-Derivat [Re(CO)₃OH]₄ [17,18] entspricht und wie dieses eine Pseudocuban-Struktur mit dreifach verbrückenden (μ₃) Hydroxo-Liganden besitzen sollte. Für die Bildung von IV ist das Kation [Mn(CO)₃(NH₃)₃]⁺ verantwortlich, denn ebenso wie III reagiert auch der Tris(acetonitril)-Komplex [*fac*-Mn(CO)₃(CH₃CN)₃][PF₆] [19] mit Wasser zu IV:



Da der Pseudocuban-Komplex IV in Lösung lichtempfindlich ist, kann er, im Gegensatz zum analogen $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{OH}]_2$ [17], nicht durch Photolyse von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ in wasserhaltigem Ether erhalten werden.

In koordinierenden Solvenzien wie Tetrahydrofuran, Acetonitril und Pyridin führt die Photolyse von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ (I) in Gegenwart von NH_3 nicht zum Salz $[\text{fac-Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3][\text{Mn}(\text{CO})_5^-]$ (III); in allen Fällen zeigt das IR-Spektrum der bestrahlten Lösungen im Carbonylbereich nur die Absorptionen des $\text{Mn}(\text{CO})_5^-$ -Anions. Beim Einengen der Lösungen bildet sich teilweise $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ (I) zurück. Valenzdisproportionierungen unter Bildung des $\text{Mn}(\text{CO})_5^-$ -Anions wurden erstmals von Hieber und Mitarbeitern bei der Umsetzung von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ (I) mit N-haltigen Liganden beobachtet [20].

C. Kristall- und Molekülstruktur von $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3][\text{Mn}(\text{CO})_5^-]$ (III)

Das Salz III kristallisiert in der Raumgruppe *Pnma* mit 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle (Kristalldaten siehe Tab. 1). Die Metallatome liegen beide auf einer kristallographischen Spiegelebene; damit besitzen Kation und Anion *m*-Symmetrie (Spiegelebene durch Mn_1 , $\text{CO}_{11\dots 13}$ im $\text{Mn}(\text{CO})_5^-$ -Anion und durch Mn_2 , N_1 , CO_{22} sowie den Mittelpunkt zwischen N_2 und N_2' im Kation (Fig. 1).

Das $\text{Mn}(\text{CO})_5^-$ -Anion ist idealisiert trigonal-bipyramidal gebaut; die Winkel innerhalb der Bipyramide weichen jedoch bis zu 5.4° von 120° und bis zu 3° von 90 bzw. 180° ab. (Tab. 1). Die axialen Mn—C-Abstände sind mit einem Mittelwert von 179.2(12) pm marginal länger als die equatorialen Mn—C-Bindungen (Mittelwert: 176.2(10) pm). Ähnliche Beobachtungen wurden auch an $[\text{Ni}(\text{1,10-phen})_3][\text{Mn}(\text{CO})_5^-]_2$, dem einzigen anderen bislang bekannt gewordenen Strukturbeispiel für das $\text{Mn}(\text{CO})_5^-$ -Anion [21] gemacht, wenngleich der Unterschied zwischen axialen und equatorialen Bindungslängen dort etwas weniger deutlich hervortritt (Mn—C axial 182.0(14) pm, Mn—C equatorial 179.8(15) pm).

Eine eingehende Diskussion der möglichen Ursachen für den Unterschied zwischen axialen und equatorialen Bindungslängen findet sich in loc. cit. [21].

Das $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]^+$ -Kation zeigt idealisiert oktaedrischen Bau; die Abweichungen in den Winkeln betragen maximal 4.8° (Tab. 1). Alle NH_3 -Liganden stehen in *trans*-Stellung zu Carbonylgruppen. Die Winkel zwischen den Mn—N-Bindungen sind dabei im Mittel kleiner als die zwischen den Mn—C-Bindungen. Die im Vergleich zu den Mn—N-Bindungen (Mn—N 209.6(9) pm) erheblich kürzeren Mn—C-Bindungslängen (Mn—C 176.9(10) pm) bewirken erwartungsgemäss, dass die abstossende Wechselwirkung zwischen den CO-Gruppen stärker ist als die zwischen den NH_3 -Liganden.

Aufgrund der positiven Ladung des Ions $[\text{fac-Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]^+$ sollten die Mn—C-Bindungen geschwächt und damit aufgeweitet sein. Dies wird jedoch nicht beobachtet: Durch die elektronenschiebende Wirkung der NH_3 -Liganden wird der Einfluss der positiven Ladung offenbar soweit ausgeglichen, dass die Mn—C-Bindungslängen im Kation mit einem Mittelwert von 176.9(10) pm innerhalb der Fehlergrenzen mit den Mn—C-Abständen im $\text{Mn}(\text{CO})_5^-$ -Anion (Mittelwert 177.4 pm) übereinstimmen. Die tatsächliche Ladung am Ort des Metalls dürfte daher in Kation und Anion nahezu gleich sein. Dies führt zu dem interessanten Schluss, dass die Substitution von 3 Carbonylgruppen durch Ammoniak-Liganden den Unterschied von zwei Ladungseinheiten voll ausgleichen kann.

TABELLE 1

STRUKTURPARAMETER VON $[fac-Mn(CO)_3(NH_3)_3][Mn(CO)_5]$ (III)^a

Kristalldaten

$[(NH_3)_3Mn(CO)_3]^+[Mn(CO)_5]^-$, Mol. Masse 385.05, orthorhombisch, *Pnma*, $Z = 4$; $d_{ber} 1.75 \text{ g cm}^{-3}$; $a 1245.1$, $b 953.4$, $c 1227.0 \text{ pm}$; $V 1456.6 \times 10^6 \text{ pm}^3$; 751 Reflexdaten ($I \geq 3\sigma$), $R_1 = 0.061$.

Abstände (pm) und Winkel (°)

Anion

Mn(1)—C(11)	180.2(9)	C(11)—Mn(1)—C(13)	178.9(4)
Mn(1)—C(13)	178.2(12)	C(11)—Mn(1)—C(12)	93.0(3)
Mn(1)—C(12)	177.2(9)	C(11)—Mn(1)—C(14)	91.4(3)
Mn(1)—C(14)	175.3(7)	C(13)—Mn(1)—C(12)	88.0(4)
C(11)—O(11)	115.4(12)	C(13)—Mn(1)—C(14)	88.0(4)
C(13)—O(13)	119.5(15)	C(12)—Mn(1)—C(14)	122.5(3)
C(12)—O(12)	118.1(11)	C(14)—Mn(1)—C(14)'	114.6(3)
C(14)—O(14)	117.2(9)		

Kation

Mn(2)—C(21)	177.4(7)	N(1)—Mn(2)—C(22)	179.0(3)
Mn(2)—C(22)	176.3(10)	N(2)—Mn(2)—C(21)'	176.6(3)
C(21)—O(21)	116.9(9)	C(21)—Mn(2)—C(22)	87.4(3)
C(22)—O(22)	114.5(13)	C(21)—Mn(2)—C(21)'	91.1(3)
Mn(2)—N(1)	209.5(9)	C(21)—Mn(2)—N(1)	91.6(3)
Mn(2)—N(2)	209.7(5)	C(21)—Mn(2)—N(2)	91.8(3)
N—H	0.79—1.01	C(22)—Mn(2)—N(2)	94.2(3)
		N(2)—Mn(2)—N(2)'	85.2(2)
		N(2)—Mn(2)—N(1)	86.6(2)

Temperaturparameter

Atom	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Mn(1)	1.70(7)	3.02(7)	2.44(7)	0.00(0)	0.11(5)	0.00(0)
Mn(2)	1.78(7)	2.50(7)	2.16(7)	0.00(0)	-0.28(4)	0.00(0)
N(1)	3.8(4)	4.2(4)	3.0(4)	0.0(0)	-1.1(3)	0.0(0)
N(2)	3.3(2)	3.7(3)	3.4(2)	0.3(2)	-0.3(2)	-0.5(2)

Lageparameter

Atom	x/a	y/b	z/c	B
Mn(1)	0.0768(1)	0.25	0.3191(1)	
Mn(2)	0.1991(1)	0.25	0.8732(1)	
C(11)	0.1506(8)	0.25	0.4455(7)	2.8(2)
O(11)	0.1986(6)	0.25	0.5258(7)	5.3(2)
C(12)	0.1952(7)	0.25	0.2390(7)	2.5(2)
O(12)	0.2737(6)	0.25	0.1850(6)	4.5(2)
C(13)	0.0016(9)	0.25	0.1956(9)	4.4(2)
O(13)	-0.0514(8)	0.25	0.1143(7)	6.2(2)
C(14)	0.0097(5)	0.0952(7)	0.3554(5)	3.1(1)
O(14)	-0.0260(4)	-0.0088(6)	0.3762(4)	5.3(1)
C(21)	0.163(1)	0.117(1)	0.967(1)	3.0(1)
O(21)	0.1373(4)	0.0295(6)	1.0290(4)	5.1(1)
C(22)	0.0645(8)	0.25	0.8284(7)	3.3(2)
O(22)	-0.0245(6)	0.25	0.8054(6)	5.1(2)
N(1)	0.3580(6)	0.25	0.9293(6)	
N(2)	0.2492(5)	0.1011(6)	0.7581(4)	
H(11)	0.365	0.250	0.999	5.0
H(21)	0.233	0.099	0.700	5.0
H(12)	0.396	0.167	0.899	5.0
H(22)	0.328	0.098	0.760	5.0
H(23)	0.225	0.007	0.787	5.0

^a Die in Klammern angefügten Zahlen bezeichnen die Standardabweichungen in Einheiten der letzten jeweils angegebenen Dezimalstelle. Temperaturparameter in 10^4 pm^2 . Der anisotrope Temperaturfaktor ist gegeben durch: $T = \exp[-1/4 (h^2 a^{*2} B_{11} + \dots + 2 hka^* b^* B_{12} + \dots)]$.

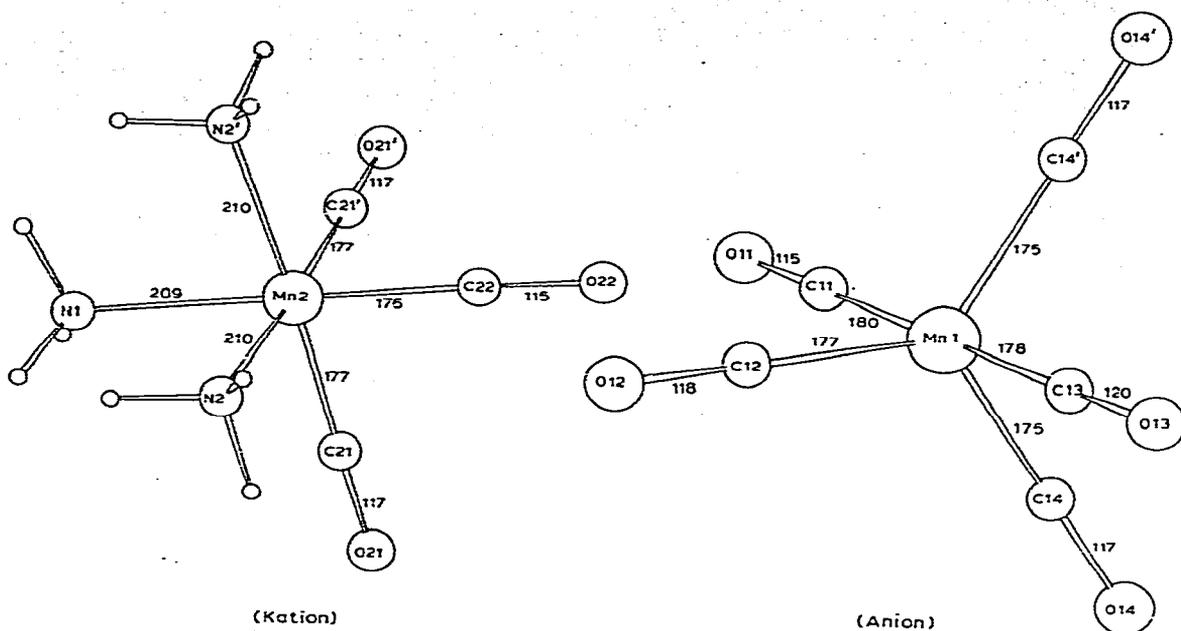


Fig. 1. Kation und Anion des Salzes $[fac\text{-Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3][\text{Mn}(\text{CO})_5]$ (III).

Experimentelles

Alle Untersuchungen wurden unter Stickstoff als Schutzgas und in N_2 -gesättigten, wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt.

1. Darstellung von $[fac\text{-Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3][\text{Mn}(\text{CO})_5]$ (III)

Durch eine Lösung von 0.78 g (2 mmol) $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ (I) in ca. 200 ml Pentan wurde ein konstanter Strom von Ammoniak (1–2 Blasen pro Sekunde) geleitet, gleichzeitig wurde die Lösung mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner (Hanovia S-200W) im Bereich $\lambda < 300$ nm bestrahlt. Wenn nach etwa 6–8 Stunden alles $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ (I) umgesetzt war, wurde die klare Lösung vom festen Salz III abdekantiert. Das Rohprodukt III wurde mehrmals mit Pentan gewaschen, dann in Diethylether gelöst und nach Filtration der Lösung durch Zugabe von Pentan wieder ausgefällt. Hellgelbes Pulver, das sich oberhalb 150°C zersetzt; Ausbeute 0.44 g (58%). IR: $\nu(\text{CO})$ 2025m, 1908ss (br) und 1858s (br) cm^{-1} in THF-Lösung. (Gef.: C, 25.40; H, 2.51; Mn, 28.78; N, 10.85. $\text{C}_8\text{H}_9\text{Mn}_2\text{N}_3\text{O}_8$ (385.05) ber.: C, 24.95; H, 2.36; Mn, 28.54; N, 10.91%.)

2. Darstellung von $[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{OH}]_4$ (IV)

(a) Aus III: 0.42 g (1.09 mmol) III wurden in 5 ml THF gelöst. Die Lösung wurde mit 1 ml Wasser versetzt und über Nacht (12–15 Stunden) am Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde, zuletzt i. Hochvak. bei 50°C , zur Trockne gebracht, in ca. 3 ml Diethylether aufgenommen und über eine mit saurem Aluminiumoxid (Merck, Aktivitätsstufe I) in Pentan gefüllte Säule chromatografiert. Zunächst wurden mit Pentan 0.20 g (0.51 mmol) $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ (I), anschliessend mit Diethylether 0.12 g (0.19 mmol) IV eluiert. Das mit dem

Salz III eingesetzte Mangan wurde also zu 47% als $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ (I) (aus dem Anion) und zu 35% als $[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{OH}]_4$ (IV) (aus dem Kation) zurückerhalten. Die Diethylether-Lösung von IV ist lichtempfindlich.

(b) Aus $[\text{fac-Mn}(\text{CO})_3(\text{N}\equiv\text{CCH}_3)_3]\text{PF}_6$: 1 g (3.64 mmol) $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$ wurde nach Literaturvorschrift [19] in das Salz $[\text{fac-Mn}(\text{CO})_3(\text{N}\equiv\text{CCH}_3)_3]\text{PF}_6$ übergeführt; Ausbeute nach Umkristallisation aus Methylenchlorid/Ethanol 1.07 g (2.94 mmol, 81%). Das Salz wurde in ca. 10 ml Dioxan gelöst und die Lösung nach Zugabe von 1 ml Wasser über Nacht am Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde i. Hochvak. bis zur Trockne eingengt und wie unter (a) beschrieben durch Säulenchromatographie in $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ (0.03 g, 0.077 mmol) und $[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{OH}]_4$ (0.28 g, 0.44 mmol entspr. 60% Ausbeute) getrennt. Das Produkt $[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{OH}]_4$ (IV) ist ein gelbes Pulver, das sich oberhalb ca. 150°C zersetzt. IR: $\nu(\text{OH})$ 3640/3625 cm^{-1} (KBr), $\delta(\text{OH})$ 835m/825m/800w (KBr), $\nu(\text{CO})$ 2020s und 1921ss cm^{-1} (THF-Lösung). (Gef.: C, 23.48; H, 0.79; Mn, 35.03%. $\text{C}_{12}\text{H}_4\text{Mn}_4\text{O}_{16}$ (623.90) ber.: C, 23.10; H, 0.65; Mn 35.22%.)

3. Spektroskopische Messungen

Die IR-Spektren wurden im $\nu(\text{CO})$ -Bereich ($4\text{--}6\ \mu$) in THF-Lösung auf einem Perkin-Elmer, Modell 21, mit LiF-Optik gemessen; für die übrigen Bereiche wurden Festkörperspektren (KBr) auf einem Beckman IR 10 angefertigt. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden auf dem Gerät Jeol C-60 HL, die $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren auf dem Gerät Bruker HFX 90 aufgenommen.

4. Strukturanalyse

Die Zellkonstanten wurden auf einem Syntex P2₁-Diffraktometer ($\lambda(\text{Mo-K}\alpha)$ 71.069 pm, Graphit-Monochromator) ermittelt und durch Anpassung an fünfzehn 2θ -Werte verfeinert.

Die Sammlung der Messdaten erfolgte auf dem gleichen Gerät (T 25°C , ω -Scan, $\Delta\omega = 1^\circ$, $0.9 \leq \dot{\omega} \leq 29.7^\circ\ \text{min}^{-1}$, Untergrund-Messzeit = 0.8 Peak-Messzeit). Lösung und Verfeinerung der Struktur wurden mit konventionellen Methoden auf einem Strukturlösungsgerät Syntex-XTL durchgeführt. Die Wasserstoff-Lagen konnten einer Differenz-Fourier-Synthese entnommen werden; die Wasserstoff-Parameter wurden nicht verfeinert.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die kontinuierliche Unterstützung unserer Untersuchungen.

Literatur

- (a) M. Wrighton, Chem. Rev., 74 (1974) 401; (b) M.S. Wrighton, Fortschr. Chem. Forsch. Top. Curr. Chem., 65 (1976) 37; (c) A. Vogler, in A.W. Adamson und P.D. Fleischauer (Hrsg.), Concepts of Inorganic Photochemistry, John Wiley, 1975, S. 269–298.
- R.A. Levenson, H.B. Gray und G.P. Ceasar, J. Amer. Chem. Soc., 92 (1970) 3653; R.A. Levenson und H.B. Gray, J. Amer. Chem. Soc., 97 (1975) 6042.
- A. Hudson, M.F. Lappert, P.W. Lednor und B.K. Nicholson, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1974) 966; A. Hudson, M.F. Lappert und B.K. Nicholson, J. Chem. Soc. Dalton, (1977) 551.
- M.S. Wrighton und D.S. Ginley, J. Amer. Chem. Soc., 97 (1975) 2065.

- 5 Vgl. H.B. Abrahamson und M.S. Wrighton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99 (1977) 5510, und dort zitierte Literatur.
- 6 D.M. Allen, A. Cox, T.J. Kemp, Q. Sultana und R.B. Pitts, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1976) 1189.
- 7 A. Hudson, M.F. Lappert, J.J. MacQuitty, B.K. Nicholson, H. Zainal, G.R. Luckhurst, C. Zannoni, S.W. Bratt und M.C.R. Symons, *J. Organometal. Chem.*, 110 (1976) C5.
- 8 M.L. Ziegler, H. Haas und R.K. Sheline, *Chem. Ber.*, 98 (1965) 2454.
- 9 R.H. Reimann und E. Singleton, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1976) 2109.
- 10 A.G. Osborne und M.H.B. Stiddard, *J. Chem. Soc.*, (1964) 634.
- 11 R.J. Clark, J.P. Hargaden, H. Haas und R.K. Sheline, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 673.
- 12 Vgl. D. DeWit, J.P. Fawcett, A.J. Poe und M.V. Twigg, *Coord. Chem. Rev.*, 8 (1972) 81; J.P. Fawcett, A.J. Poe und M.V. Twigg, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1973) 267; *J. Organometal. Chem.*, 51 (1973) C17. Vgl. auch $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}/\text{PPh}_3$, D.J. Cox und R. Davis, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 13 (1977) 301.
- 13 W. Hieber und H. Beutner, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 317 (1962) 63.
- 14 H. Behrens, E. Ruyter und H. Wakamatsu, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 349 (1967) 241.
- 15 W.F. Edgell, J. Huff, J. Thomas, H. Lehman, C. Angell und G. Asato, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 1254.
- 16 Messungen von Prof. J. Müller, TU Berlin.
- 17 M. Herberhold und G. Süss, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 710; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 14 (1975) 700.
- 18 M. Herberhold, G. Süss, J. Ellermann und H. Gäbelein, *Chem. Ber.*, 111 (1978) im Druck.
- 19 R.H. Reimann und E. Singleton, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1974) 808.
- 20 W. Hieber, W. Beck und G. Zeitler, *Angew. Chem.*, 73 (1961) 364.
- 21 B.A. Frenz und J.A. Ibers, *Inorg. Chem.*, 11 (1972) 1109.