

Preliminary communication

METALLCARBONYL-SYNTHESEN

XIII*. EINE MANGAN–MANGAN-DREIFACHBINDUNG

WOLFGANG A. HERRMANN*, RICARDO SERRANO und JOSEF WEICHMANN

Institut für Anorganische Chemie der Johann Wolfgang Goethe-Universität, Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50 (Deutschland)

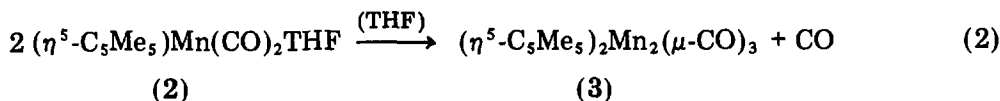
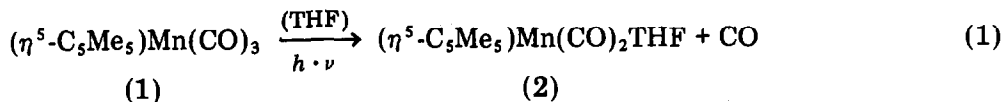
(Eingegangen den 28. Januar 1983)

Summary

Photolysis of the manganese half-sandwich complex $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3$ (1) in tetrahydrofuran (THF) yields cleanly the solvent complex $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{-THF}$ (2). Compound 2 undergoes spontaneous elimination of carbon monoxide to give at ambient temperature in approx. 20 h, or upon removal of solvent in vacuo, the novel dinuclear derivative $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Mn}_2(\mu\text{-CO})_3$ (3). Elemental analyses and infrared and mass as well as the ^1H and ^{13}C NMR spectra unequivocally demonstrate this compound to adopt a triply carbonyl-bridged structure containing the first example of a manganese–manganese multiple bond.

Metallorganische Verbindungen mit Metall–Metall-Mehrfachbindungen zählen heute zwar nicht mehr zu den Laboratoriumskuriositäten, bedürfen aber noch der Entwicklung systematischer Syntheseverfahren sowie der Klärung offener Fragen bezüglich ihrer bislang nicht umfassend untersuchten Struktur/Reaktivitäts-Beziehungen [2]. Darüber hinaus bleibt die Korrelierbarkeit experimentell bestimmbarer Metall–Metall-Bindungslängen mit dem theoretischen Begriff der Bindungsordnung umstritten. Seit wir darauf hingewiesen hatten, dass formale Mangan–Mangan-Einfachbindungen beträchtlichen, teils durch die Natur verbrückender Liganden diktierten Abstandsschwankungen unterliegen (250... 310 pm) [3], haben wir nach Verbindungen gesucht, denen der Edelgasformalismus eine Mangan–Mangan-Mehrfachbindung zuweist. Wir berichten hier über die Synthese des ersten Beispiels einer Mangan–Mangan-Dreifachbindung.

*XII. Mittell.: Ref. 1. Diese Arbeit wurde vom Spanischen Erziehungsministerium (Stipendium Dr. R.S.: 1983/84), der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie (Promotionsstipendium J.W.) unterstützt.



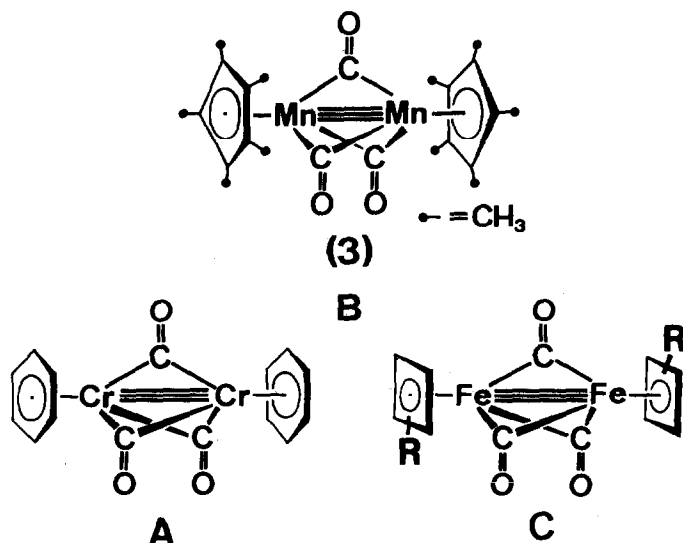
Der nach King et al. [4] gut zugängliche Halbsandwich-Komplex Tricarbonyl- $(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})\text{mangan}$ (1) ergibt nach Gl. 1 bei Bestrahlung in Tetrahydrofuran-Lösung (THF) rasch und nahezu quantitativ den karminroten, in Substanz nur bei Temperaturen $< -20^\circ\text{C}$ haltbaren Solvens-Komplex 2 und schliesst sich diesbezüglich dem Verhalten der Stammverbindung $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3$ an, deren Photochemie durch Fischer und Herberhold mit der gleichen Reaktion eingeleitet worden war [5]. Während sich jedoch der Solvens-Komplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{THF}$ bei Raumtemperatur im Verlaufe von Tagen vollständig zersetzt, wandelt sich 2 in THF-Lösung langsam, in Substanz rasch in das neue tiefgrüne Derivat 3 um (Gl. 1; Ausb. 38–55%). In N_2 -Atmosphäre bildet sich zusätzlich der Distickstoff-Komplex $(\mu\text{-N}_2)[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]_2$ (4)*.

Zusammensetzung und Konstitution der auch in kristalliner Form luftempfindlichen Verbindung 3 sind durch Totalanalyse, FD-Massenspektrum und Infrarot-, ^1H - sowie ^{13}C -NMR-Spektren zweifelsfrei gesichert: Die IR-Spektren weisen sowohl im festen Zustand als auch in Lösung nur eine, intensive Bande im Bereich der Metallcarbonyl-Valenzschwingungen auf, die aufgrund ihrer Lage ($\nu(\text{CO})$ 1770 [KBr]; 1785 cm^{-1} [n-Hexan]) allen drei Carbonyl-Gruppen des Moleküls zwingend den metallverbrückenden Koordinationsmodus zuweist. In den Kernresonanzspektren treten für die beiden Ringliganden nur die einfachen Signale auf: Während das ^1H -NMR-Spektrum ein scharfes Signal für die Protonen der zehn Methyl-Gruppen aufweist (δ 1.66; C_6D_6), findet sich im ^{13}C -NMR-Spektrum jeweils ein Signal für die Methyl-, Ring- sowie Carbonyl-Kohlenstoffatome (δ 10.00, 98.99 bzw. 275.31; C_6D_6). Wie im Falle der analogen Rhenium-Verbindung $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Re}_2(\mu\text{-CO})_3$ [6a] treten die Kohlenstoffatome der Carbonyl-Brücken bei auffallend tiefem Feld in Resonanz [7].

Die spektroskopischen Daten weisen die Verbindung 3 [8] als Zwischenglied B der isosteren Chrom- und Eisen-Verbindungen A bzw. C aus. Letztere besitzen sehr kurze Metall–Metall-Bindungen (221.6–222.6 pm [6b] bzw. 217.7(3) pm [6c]), die ebenfalls durch drei Carbonyl-Liganden symmetrisch überbrückt sind.

Die Reihe dieser Verbindungen wird möglicherweise um das noch nicht vollständig aufgeklärte Vanadium-Derivat der Zusammensetzung $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{V}_2(\mu\text{-CO})_4$ verlängert ($d(\text{V}-\text{V})$ ca. 225 pm; [6d]). Auch die von Hoyano und Graham dargestellte Verbindung $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Re}_2(\mu\text{-CO})_3$ (5; $d(\text{Re}-\text{Re})$ 241.1(1) pm) [6a] besitzt eine hochsymmetrische Metallcarbonyl-Struktur mit angenäherter D_{3h} -Symmetrie. Für die neuartige, erstmals eine Mangan–Mangan-Mehrfachbindung aufweisende Verbindung 3 darf aufgrund der Strukturdaten der Derivate A und

*Das analoge C_5H_5 -Derivat ist bekannt: M.L. Ziegler, K. Weidenhammer, H. Zeiner, P.S. Skell und W.A. Herrmann, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 761; *Angew. Chem. internat. Edit. Engl.*, 15 (1976) 695; K. Weidenhammer, W.A. Herrmann und M.L. Ziegler, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 457 (1979) 183.



C sowie der Rhenium-Verbindung 5 ein Mangan—Mangan-Abstand im Bereich 215–220 pm erwartet werden. Dieser sollte damit in jedem Fall erheblich kürzer sein als alle bisher ermittelten Bindungslängen in Organomangan-Verbindungen [3].

Arbeitsvorschrift

Alle Arbeiten wurden unter strengem Ausschluss von Luft- und Feuchtigkeit in N_2 -Atmosphäre durchgeführt. Soll die Bildung des Distickstoff-Komplexes 4 vermieden werden, so empfiehlt sich Argon als Schutzgas. Der Komplex 1 wurde durch Umsetzung von Decacarbonyldimangan mit Pentamethylcyclopentadien in siedendem n-Decan dargestellt [4] und durch Säulenchromatographie sowie Umkristallisation gereinigt.

Tris(μ -carbonyl)*bis*[(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)mangan](Mn—Mn) (3). Eine Lösung von 1.37 g (5 mmol) 1 in 230 ml Tetrahydrofuran wird in einer wassergekühlten Tauchlampenapparatur aus Duranglas [9] 4 h mit dem Licht eines 150 Watt-Quecksilberhochdruckbrenners bestrahlt. Bei der unter CO-Eliminierung verlaufenden Photolyse tritt bereits in Minutenfrist ein zügiger Farbumschlag von gelb nach karminrot ein. Nach 4 h zeigt das IR-Spektrum der Lösung nur mehr zwei Banden bei 1910 und 1836 cm^{-1} , die dem Solvens-Komplex 2 zuzuordnen und im Vergleich zu dem in Substanz isolierten Cyclopentadienyl-Derivat (η^5 - C_5H_5)Mn(CO) $_2$ THF* um ca. 20 cm^{-1} niederfrequent verschoben sind. Nach Beendigung der Photolyse engt man die Lösung im Ölpumpenvakuum bei $-20^\circ C$ ein. Der dabei gewinnbare karminrote kristalline Rückstand (Verbindung 2) nimmt beim Aufwärmen auf Raumtemperatur (Vakuum) rasch einen tiefgrünen Farbton an, der auf die Bildung der zweiker-nigen Verbindung 3 zurückzuführen ist. Der Rückstand wird durch Säulen-

*Chromatographierbar bei $-20^\circ C$ an Florisil. Gef. C, 53.01; H, 5.17; Mn, 22.11. $C_{11}H_{13}MnO_2$ (248.16) ber. C, 53.24; H, 5.28; Mn, 22.14%. IR ($\nu(CO)$ cm^{-1}): 1930sst (1915, 1888, ^{13}CO), 1854sst (1828, 1815Sch, ^{13}CO). $\delta(CO)$ 286.22 (^{13}C -NMR, THF- d_6).

chromatographie an Kieselgel gereinigt (Merck 7734, Akt. II-III; l 40 cm, ϕ 1.2 cm; -5°C). Dabei werden mit n-Hexan als Laufmittel zuerst geringe Mengen 1 (blassgelbe Zone) eluiert. Mit einem Toluol/n-Hexan-Gemisch (50/50 Vol.-%) ist die orangefarbene Zone des zweikernigen Distickstoff-Komplexes 4 eluierbar*; die Bildung dieser Verbindung bleibt bei Verwendung von Argon als Schutzgas aus. Mit reinem Toluol gewinnt man anschliessend in einer tiefgrünen Zone den Titelkomplex 3, der nach dem Einengen des Eluats aus n-Hexan/Diethylether (-35°C) umkristallisiert wird und dabei in Form luftempfindlicher tiefgrüner Nadeln anfällt. Letztere werden zweimal mit wenig kaltem n-Hexan gewaschen (-30°C) und dann im Hochvakuum getrocknet. Ausb. 440–640 mg (38–55%). 3 ist gut löslich in Diethylether, Tetrahydrofuran und Toluol, kaum löslich in Alkanen; die Lösung färbt sich bei Luftzutritt unter Abscheidung von MnO_2 rasch gelb ($\rightarrow(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Mn}(\text{CO})_2$). Zers. $>$ ca. 90°C (abgeschmolzene Kapillare).

Spektroskopische Daten: IR ($\nu(\text{CO}) \text{ cm}^{-1}$): 1770sst [KBr]; 1785sst [n-Hexan]. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz; C_6D_6 , $+27^{\circ}\text{C}$): $\delta(\text{CH}_3)$ 1.66 s. $\{^1\text{H}\}$ - $^{13}\text{C-NMR}$ (67.9 MHz; C_6D_6 , $+25^{\circ}\text{C}$): $\delta(\text{CH}_3)$ 10.00 s, $\delta(\text{C}_5\text{Me}_5)$ 98.99 s, $\delta(\text{CO})$ 275.31 s ppm. Elementaranalyse: Gef. C, 59.35; H, 6.43; Mn, 23.40, O, 10.09. $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{Mn}_2\text{O}_3$ (464.38) ber.: C, 59.49; H, 6.51; Mn, 23.66; O, 10.34% (Mikroanalytische Laboratorien, Gummersbach); Molmasse 464 (FD-Massenspektrum; Toluol-Lösung).

Literatur

- 1 W.A. Herrmann und W. Kalcher, Chem. Ber., 115 (1982) 3886.
- 2 Übersichtsartikel: (a) F.A. Cotton und M.H. Chisholm, Chem. Eng. News, 28.6.1982, S. 40–54; (b) M.H. Chisholm (Hrsgb.), Reactivity of Metal–Metal Bonds, ACS Symposium Series, Bd. 155, Washington, D.C. 1981.
- 3 I. Bernal, M. Creswick und W.A. Herrmann, Z. Naturforsch. B, 34 (1979) 1345.
- 4 R.B. King, M.Z. Iqbal und A.D. King Jr., J. Organometal. Chem., 171 (1979) 53.
- 5 E.O. Fischer und M. Herberhold, Photochemische Substitutionsreaktionen an Cyclopentadienyl-mangantetricarbonyl, in: Essays in Coordination Chemistry, Exper. Supp. IX, S. 259, Birkhäuser-Verlag, Basel 1964; vgl. M. Herberhold, Dissertation, S. 111, Technische Hochschule München 1963.
- 6 (a) J.K. Hoyano und W.A.G. Graham, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1982) 27; (b) L. Knoll, K. Reiss, J. Schäfer und P. Klüfers, J. Organometal. Chem., 193 (1980) C40; (c) S.-I. Murahashi, T. Mizoguchi, T. Hosakawa, I. Moritani, Y. Kai, M. Kohara, N. Yasuoka und N. Kasai, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1974) 563; (d) J.D. Atwood, T.S. Janik, J.L. Atwood und R.D. Rogers, Synth. React. Inorg. Metalorg. Chem., 10 (1980) 397.
- 7 Vgl. die $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten anderer Mangan- und Rhenium-Carbonyl-Komplexe: B.E. Mann und B.F. Taylor, $^{13}\text{C-NMR}$ Data for Organometallic Compounds, Academic Press, London 1981.
- 8 Die Existenz dieses Verbindungstyps war für den Komplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mn}_2(\mu\text{-CO})_2$ von Hoffmann et al. vorausgesagt worden: J.W. Lauher, M. Elian, R.H. Summerville und R. Hoffmann, J. Amer. Chem. Soc., 98 (1976) 3219. Hinweise hierfür ergibt das EI-Massenspektrum des in Substanz isolierten Komplexes $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mn}(\text{CO})_2\text{THF}$ (m/e 324; sowie Fragmentierung). Ein IR-spektroskopischer Hinweis auf 3 findet sich in Ref. 6a.
- 9 W.P. Fehlhammer, W.A. Herrmann und K. Öfele, Metallorganische Komplexverbindungen, in: G. Brauer (Hrsgb.), Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, 3. Aufl. 3. Band. S. 1805, Enke-Verlag, Stuttgart, 1981.

* Orangefelbe Mikrokristalle; Zers. 105°C . IR cm^{-1} : 1950st, 1935sst, 1891sst (Toluol); 1940Sch, 1925sst, 1876sst (KBr). Gef. C, 55.05, H, 5.83, N, 5.68. $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{Mn}_2\text{N}_2\text{O}_4$ (520.40) ber.: C, 55.39, H, 5.81, N 5.38%. Molmasse 520 (FD-Massenspektrum; Toluol-Lösung).