

Journal of Organometallic Chemistry, 204 (1981) 79–92
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON ACETONYL-, PHENACYL- UND ACETOMETHOXY-MANGANCARBONYLVERBINDUNGEN. DIE KRISTALLSTRUKTUR VON ACETONYLTETRACARBONYLTRIPHENYLPHOSPHINMANGAN

JÜRGEN ENGELBRECHT, THOMAS GREISER und ERWIN WEISS *

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13 (B.R.D.)

(Eingegangen den 23. Juni 1980)

Summary

Several oxoalkylpentacarbonylmanganese compounds $RC(O)CH_2Mn(CO)_5$ ($R = Me, Ph, MeO$) have been synthesized and investigated (IR, 1H NMR, mass spectra). They are thermo- and photo-labile and can be stabilized by triphenylphosphine substitution. Thus acetonyltetracarbonyltriphenylphosphine-manganese is formed by treatment of $Na[Mn(CO)_4P(C_6H_5)_3]$ with chloroacetone. Its structure has been determined by X-ray analysis (space group $P2_1/n$, $Z = 4$) and refined to $R = 0.036$. The manganese atom is octahedrally coordinated, the acetonyl group and the triphenylphosphine ligand are in *cis* position. Significant deviations in the oxoalkyl ligand (e.g. shortening of the $C_\alpha-C_\beta$ bond distance) are explained by electronic interaction between *d*-electrons of Mn and an empty π^* orbital of the oxoalkyl carbonyl group. This appears to be generally valid for compounds of that type and may explain facts called the “ β -effect”. The crystal data of phenacylpentacarbonylmanganese are also given.

Zusammenfassung

Verschiedene Oxoalkylpentacarbonylmangan-Verbindungen $RC(O)CH_2Mn(CO)_5$ ($R = Me, Ph, MeO$) wurden dargestellt und untersucht (IR, 1H -NMR, MS). Sie sind thermo- und photolabil und können durch Triphenylphosphin-Substitution stabilisiert werden. So entsteht Acetonyltetracarbonyltriphenylphosphinmangan durch Umsetzung von $Na[Mn(CO)_4P(C_6H_5)_3]$ mit Chloracetone. Seine Struktur wurde röntgenographisch bestimmt (Raumgruppe $P2_1/n$, $Z = 4$) und bis $R = 0.036$ verfeinert. Das Mangan-Atom ist oktaedrisch koordiniert, Acetonyl-Gruppe und Triphenylphosphin-Ligand befinden sich in *cis*-Stellung. Signifikante Abweichungen im Oxoalkyl-Ligand (z.B. Verkürzung des $C_\alpha-C_\beta$ -Bindungsabstands) werden durch elektronische Wechselwirkung zwischen

d -Elektronen des Mn und einem leeren π^* -Orbital der Oxoalkyl-Carbonyl-Gruppe erklärt. Dies scheint für Verbindungen dieses Typs allgemein gültig zu sein und mag Fakten erklären, die "β-Effekt" genannt werden. Ferner werden die kristallographischen Daten von Phenacylpentacarbonylmangan angegeben.

Einleitung

Bekanntlich wird der Zerfall vieler organischer Verbindungen von Übergangsmetallen durch eine β -Wasserstoffübertragung vom Liganden auf das Metallatom mit anschliessender Alken-Eliminierung eingeleitet. Eine Stabilisierung [1] erfolgt bei Abwesenheit von H-Atomen in β -Stellung und koordinativer Absättigung des Zentralatoms (Fig. 1).

Somit sollten Übergangsmetallcarbonylkomplexe der Form $RC(O)CH_2ML_n$ kinetisch stabil sein. β -Oxoalkylkomplexe (Acetyldicarbonylcyclopentadienyl-eisen) wurden zuerst von Ariyaratne und Green [2] beschrieben. Später wurden weitere cyclopentadienyl-substituierte Produkte des Eisens, Molybdäns und Wolframs dargestellt [3–6]. Mit Mangan als Zentralatom wurden bisher die Säure- und Amidkomplexe $HOC(O)CH_2Mn(CO)_5$ und $H_2NC(O)CH_2Mn(CO)_5$ isoliert [4]. Wir berichten über neue Oxoalkyl-Mangan-Verbindungen.

Darstellung von Oxoalkylmangancarbonyl-Verbindungen

Bei der Suche nach weiteren β -Oxoalkyl-Mangan-Verbindungen setzten wir die Halogenide $RCOCH_2X$ ($X = Cl, Br; R = CH_3, C_6H_5, CH_3O$) mit $Na[Mn(CO)_5]$ zu $RCOCH_2Mn(CO)_5$ um. Dabei konnten die thermisch und photolytisch empfindlichen Acetyl- ($R = CH_3$), Phenacyl- ($R = C_6H_5$) sowie die etwas stabilere Acetomethoxy-Verbindung ($R = CH_3O$) unter sehr schonenden Bedingungen ($-30^\circ C$) dargestellt und säulenchromatographisch isoliert werden. Die Ausbeuten an $RCOCH_2Mn(CO)_5$ sind allerdings sehr niedrig und nicht gut reproduzierbar. Die gelben Verbindungen zeigen niedrige Schmelzpunkte ($4-5^\circ C; 48-49^\circ C; 31-32^\circ C$) und konnten elementaranalytisch sowie spektroskopisch (IR, 1H -NMR, MS) untersucht werden. Vom höchstschmelzenden Phenacyl-

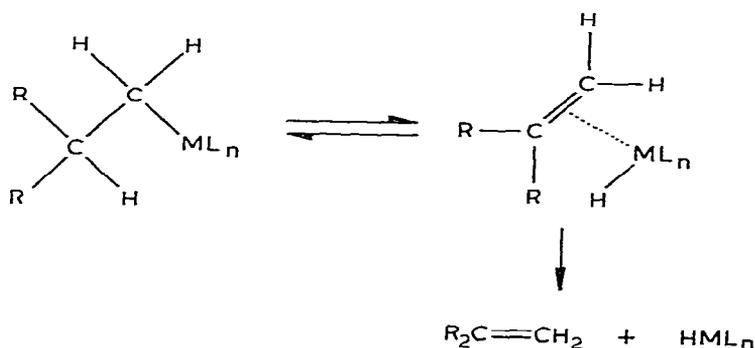


Fig. 1. β -Wasserstoff-Übertragung mit anschliessender Alken-Eliminierung.

pentacarbonylmangan wurden ferner die röntgenographischen Zellparameter bestimmt.

Als thermisch und photochemisch deutlich stabiler erweisen sich die entsprechenden Triphenylphosphin-Substitutionsprodukte $\text{RCOCH}_2\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$. Ihre Darstellung gelang durch Umsetzung von RCOCH_2X mit $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3]$. Auch diese Verbindungen wurden eingehend untersucht. Von der Acetylverbindung $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ (Smp. 108°C , Ausbeute 24%) konnte eine vollständige Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden, deren Ergebnis nachstehend beschrieben wird.

Röntgenstrukturuntersuchung von Acetylnyltetracarbonyltriphenylphosphinmangan (unter Mitwirkung von T. Greiser)

Aus einer bei Raumtemperatur gesättigten Acetonlösung entstanden nach Abkühlen auf 0°C tafelförmige gelbe Kristalle. Vermessen wurde ein Einkristall von $0.2 \times 0.2 \times 0.3 \text{ mm}^3$ auf einem rechnergesteuerten Vierkreisdiffraktometer (Mo-K_α -Strahlung).

Die Zellparameter und ihre Standardabweichungen betragen: a 980.3(3), b 1647.3(4), c 1452.8(5) pm, β $100.53(2)^\circ$, V $2.3067 \times 10^9 \text{ pm}^3$, Raumgruppe $P2_1/n$, $Z = 4$, $\rho_{\text{rönt.}}$ 1.40 g cm^{-3} , $\mu(\text{Mo-K}_\alpha)$ 7.25 cm^{-1} . Zur Strukturaufklärung wurden 1836 symmetrieunabhängige und signifikante Intensitätsdaten ($\theta/2\theta$ -Scan-Technik, Mo-K_α -Strahlung) herangezogen. Wegen $\mu r = 0.16$ wurde auf eine Absorptionskorrektur verzichtet. Die Struktur wurde unter Zuhilfenahme von Direktmethoden [7] gelöst. LSQ-Verfeinerungsrechnungen mit isotropen Temperaturfaktoren senkten den R -Wert auf 0.089. Die endgültige Verfeinerung mit individuellen anisotropen Temperaturfaktoren lieferte $R = 0.036$ (ungeachtet, $W = 1$, H-Atome isotrop).

Diskussion der Struktur von Acetylnyltetracarbonyltriphenylphosphinmangan

Die Koordinaten und Temperaturfaktoren aller Atome, interatomare Abstände und Bindungswinkel sind in den Tabellen 1 bis 4 zusammengestellt. Die Molekülstruktur zeigen die Fig. 2 und 3.

Das Mangan-Atom ist oktaedrisch durch den Acetyl-Liganden, Triphenylphosphin und vier CO-Gruppen koordiniert. Die drei besten Ebenen, die dem Mangan mit seinen sechs Nachbaratomen gemeinsam sind, stehen in guter Näherung senkrecht aufeinander (87.8 bis 90.4°). Triphenylphosphin- und Acetyl-Ligand sind in *cis*-Stellung. Der Mn–P-Abstand beträgt 234.3(1) pm. Ein ähnlicher Abstand von 231.1(18) pm wird im $\text{CH}_3\text{MnP}(\text{CO})_4(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ [9] gefunden. Der Mn–P-Abstand ist sehr viel kürzer als der sich durch Addition der kovalenten Radien von Mangan(0) (139 pm) [10] und P (100 pm) [11] ergebende Wert (249 pm) und unterstreicht den zusätzlichen π -Rückbindungscharakter in der Mn–P-Bindung. Der Triphenylphosphin-Ligand zeigt in seinen Bindungsabständen und -winkeln keine Besonderheiten. Auch die Bindung der vier Carbonylgruppen erfolgt mit den erwarteten Abständen und Winkeln (Tab. 3 und 4).

Die Bindungslängen und Bindungswinkel des Acetylliganden weisen bis auf eine Ausnahme die erwarteten Werte auf. Der Mn–C-Abstand beträgt

TABELLE 1

ATOMPARAMETER MIT STANDARDABWEICHUNGEN VON $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>
Mn	0.3463(1)	0.7509(0)	0.8836(1)
P	0.2423(1)	0.6264(1)	0.8343(1)
O(1)	0.4972(4)	0.6694(3)	1.0551(3)
O(2)	0.1025(4)	0.7994(2)	0.9618(3)
O(3)	0.2630(5)	0.8081(3)	0.6879(3)
O(4)	0.4590(5)	0.9108(3)	0.9523(4)
O(5)	0.6110(4)	0.8411(3)	0.7680(3)
C(1)	0.4375(5)	0.7006(3)	0.9910(4)
C(2)	0.1968(6)	0.7786(3)	0.9296(4)
C(3)	0.2914(5)	0.7884(3)	0.7631(5)
C(4)	0.4193(6)	0.8489(4)	0.9243(4)
C(6)	0.5313(5)	0.7192(3)	0.8241(4)
C(5)	0.6215(5)	0.7897(4)	0.8290(4)
C(7)	0.7323(6)	0.8002(4)	0.9163(5)
C(11)	1.0647(4)	0.6284(3)	0.7650(3)
C(12)	0.9902(5)	0.7005(3)	0.7472(4)
C(13)	0.8530(5)	0.6986(4)	0.6985(4)
C(14)	0.7942(5)	0.6257(4)	0.6686(4)
C(15)	0.8667(6)	0.5543(4)	0.6845(4)
C(16)	1.0023(5)	0.5552(3)	0.7336(3)
C(21)	0.2198(4)	0.5576(3)	0.9293(3)
C(22)	0.1845(5)	0.5883(3)	1.0097(4)
C(23)	0.1589(5)	0.5374(5)	1.0805(3)
C(24)	0.1706(5)	0.4543(4)	1.0714(4)
C(25)	0.2053(6)	0.4238(3)	0.9907(4)
C(26)	0.2284(5)	0.4742(3)	0.9203(3)
C(31)	0.3346(5)	0.5661(3)	0.7598(3)
C(32)	0.4523(5)	0.5222(3)	0.7981(4)
C(33)	0.5232(5)	0.4789(3)	0.7408(5)
C(34)	0.4206(5)	0.4790(4)	0.6460(5)
C(35)	0.3654(6)	0.5239(4)	0.6073(4)
C(36)	0.2934(5)	0.5673(3)	0.6638(4)
H(1)	0.4968(41)	0.7027(25)	0.7583(29)
H(2)	0.5728(37)	0.6753(23)	0.8630(26)
H(3)	0.8057(70)	0.7687(42)	0.9037(49)
H(4)	0.7426(60)	0.8616(38)	0.9339(42)
H(5)	0.7059(59)	0.7788(37)	0.9853(41)
H(12)	0.0307(37)	0.7555(23)	0.7657(25)
H(13)	-0.1948(38)	0.7552(24)	0.6912(26)
H(14)	-0.2936(44)	0.6260(27)	0.6379(31)
H(15)	-0.1766(46)	0.5001(28)	0.6609(32)
H(16)	0.0604(39)	0.4984(24)	0.7465(27)
H(22)	0.1761(27)	0.6461(23)	1.0161(25)
H(23)	0.1318(44)	0.5628(26)	1.1349(30)
H(24)	0.1451(37)	0.4147(22)	1.1200(26)
H(25)	0.2069(43)	0.3669(26)	0.9849(29)
H(26)	0.2532(39)	0.4535(24)	0.8615(27)
H(32)	0.4814(37)	0.5240(22)	0.8649(26)
H(33)	0.5977(42)	0.4439(26)	0.7661(29)
H(34)	0.5301(43)	0.4485(27)	0.6059(30)
H(35)	0.3345(49)	0.5276(30)	0.5427(35)
H(36)	0.2131(39)	0.6000(24)	0.6373(27)

221.0 pm; er liegt nahe der Summe 216 pm der Kovalenzradien von Mangan(0) (139 pm) [10] und sp^3 -Kohlenstoff (77.2 pm) sowie den Werten für $\text{CH}_3\text{COCH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Mn}(\text{CO})_3$ (215 pm) [12] und $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (230 pm)

TABELLE 2

TEMPERATURFAKTOREN MIT STANDARDABWEICHUNGEN VON $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$
 DIE ANISOTROPEN TEMPERATURFAKTOREN SIND DEFINIERT DURCH $T = \exp[-2\pi^2(a^*{}^2h^2U_{11} + b^*{}^2k^2U_{22} + c^*{}^2l^2U_{33} + 2a^*b^*hkU_{12} + 2a^*c^*hlU_{13} + 2b^*c^*klU_{23})]$; U_{ij} in pm^2

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Mn	380(4)	412(4)	538(5)	17(4)	28(3)	-1(4)
P	342(7)	416(8)	376(7)	31(6)	20(6)	11(6)
O(1)	590(25)	999(33)	576(27)	73(25)	-143(21)	73(23)
O(2)	545(25)	764(29)	863(03)	-106(23)	106(23)	105(22)
O(3)	902(33)	1123(40)	855(35)	518(21)	-100(27)	-109(28)
O(4)	966(34)	570(29)	1397(44)	-323(29)	316(30)	-238(26)
O(5)	940(33)	785(32)	1068(36)	357(29)	325(27)	-53(25)
C(1)	388(31)	558(36)	585(39)	-39(32)	59(29)	-72(27)
C(2)	537(35)	466(34)	497(34)	-34(27)	-33(28)	-15(28)
C(3)	520(36)	538(37)	822(46)	197(35)	12(34)	-52(28)
C(4)	520(35)	526(39)	847(43)	-44(34)	177(31)	16(31)
C(6)	422(30)	509(33)	656(36)	53(28)	126(26)	-98(27)
C(5)	480(35)	644(41)	812(44)	86(37)	210(33)	65(32)
C(7)	614(39)	754(43)	1181(57)	-10(40)	20(39)	-178(33)
C(11)	261(26)	625(37)	300(28)	48(27)	3(21)	5(28)
C(12)	398(34)	592(37)	508(33)	82(29)	4(27)	8(28)
C(13)	460(36)	707(44)	588(38)	120(33)	29(30)	133(32)
C(14)	372(33)	967(50)	506(36)	74(36)	-54(27)	-54(37)
C(15)	529(39)	733(44)	555(37)	-88(32)	70(31)	-142(33)
C(16)	399(34)	578(39)	480(33)	-10(29)	27(27)	-57(28)
C(21)	354(27)	440(35)	340(30)	21(25)	22(23)	-19(23)
C(22)	427(30)	449(32)	485(34)	20(29)	81(26)	8(24)
C(23)	429(31)	701(42)	392(32)	21(30)	61(25)	8(28)
C(24)	496(33)	622(42)	471(36)	191(30)	82(27)	51(28)
C(25)	764(40)	457(34)	578(38)	107(33)	216(31)	69(29)
C(26)	695(37)	443(36)	411(33)	3(82)	160(27)	11(28)
C(31)	378(30)	443(42)	429(34)	-6(26)	96(24)	-47(26)
C(32)	382(31)	551(35)	528(34)	-40(29)	37(28)	3(27)
C(33)	401(32)	631(39)	801(47)	-109(35)	87(33)	67(29)
C(34)	586(40)	802(47)	821(51)	-278(38)	339(37)	-44(35)
C(35)	669(43)	1107(55)	568(38)	-82(38)	234(35)	14(40)
C(36)	508(33)	777(41)	444(36)	91(31)	123(29)	117(30)

Isotrope Temperaturfaktoren der Wasserstoffatome

$T = \exp[-8\pi^2U(\sin^2\theta)/\lambda^2]$; U in 10 pm^2

Atom	U	Atom	U
H(1)	61(12)	H(22)	40(11)
H(2)	40(11)	H(23)	75(14)
H(3)	132(27)	H(24)	44(11)
H(4)	119(22)	H(25)	72(14)
H(5)	108(21)	H(26)	55(12)
H(12)	44(11)	H(32)	44(12)
H(13)	52(12)	H(33)	70(14)
H(14)	73(15)	H(34)	72(14)
H(15)	85(15)	H(35)	100(18)
H(16)	55(12)	H(36)	51(12)

[9]. Der Mn—C(6)—C(5)-Winkel entspricht mit 109.1° fast genau dem Tetraederwinkel. Fast all übrigen Abstände und Winkel der Acetyl-Gruppe sind mit denen des Acetons [13] vergleichbar. Lediglich der C(6)—C(5)-Abstand (145.3 pm) ist deutlich kürzer als eine C—C-Einfachbindung (154 pm). Ver-

TABELLE 3

BINDUNGSABSTÄNDE MIT STANDARDABWEICHUNGEN VON $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$

Atome	Abstand (pm)	Atome	Abstand (pm)
<i>(a) Mangan-Carbonyl-System</i>			
Mn—C(1)	184.6(5)	C(1)—O(1)	112.9(7)
Mn—C(2)	177.7(6)	C(2)—O(2)	116.2(7)
Mn—C(3)	184.2(7)	C(3)—O(3)	112.6(8)
Mn—C(4)	182.1(6)	C(4)—O(4)	113.9(7)
<i>(b) Mangan-Acetonyl-System</i>			
Mn—C(6)	221.0(5)	C(6)—H(1)	99.2(40)
C(6)—C(5)	145.3(8)	C(6)—H(2)	96.0(36)
C(5)—C(7)	152.3(8)	C(7)—H(3)	93.2(72)
C(5)—O(5)	121.6(7)	C(7)—H(4)	104.2(63)
		C(7)—H(5)	113.6(62)
<i>(c) Mangan-Triphenylphosphin-System</i>			
Mn—P	234.3(1)	C(22)—C(23)	138.6(7)
P—C(11)	184.6(4)	C(23)—C(24)	138.3(8)
P—C(21)	183.9(5)	C(24)—C(25)	137.5(8)
P—C(31)	182.5(6)	C(25)—C(26)	136.7(8)
C(11)—C(12)	139.4(7)	C(26)—C(21)	138.4(7)
C(12)—C(13)	140.1(7)	C(31)—C(32)	138.9(6)
C(13)—C(14)	136.8(9)	C(32)—C(33)	137.7(8)
C(14)—C(15)	137.3(9)	C(33)—C(34)	136.5(9)
C(15)—C(16)	139.0(7)	C(34)—C(35)	138.1(9)
C(16)—C(11)	139.0(7)	C(35)—C(36)	137.7(9)
C(21)—C(22)	137.3(7)	C(36)—C(31)	137.9(7)
C—H Mittel	98.2(42)		

TABELLE 4

BINDUNGSWINKEL MIT STANDARDABWEICHUNGEN VON $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$

Atome	Winkel (°)	Atome	Winkel (°)
<i>(a) Umgebung des Mangans</i>			
C(6)—Mn—P	90.9(1)	P—Mn—C(1)	89.0(2)
C(6)—Mn—C(1)	85.3(2)	P—Mn—C(2)	89.8(2)
C(6)—Mn—C(2)	178.5(2)	P—Mn—C(3)	88.1(2)
C(6)—Mn—C(3)	79.9(2)	P—Mn—C(4)	177.1(2)
C(6)—Mn—C(4)	92.0(2)	C(2)—Mn—C(3)	98.9(2)
C(1)—Mn—C(2)	95.9(2)	C(2)—Mn—C(4)	87.3(3)
C(1)—Mn—C(3)	165.0(3)	C(3)—Mn—C(4)	92.3(3)
C(1)—Mn—C(4)	91.3(2)		
<i>(b) Winkel der Carbonylgruppen</i>			
Mn—C(1)—O(1)	177.6(5)	Mn—C(3)—O(3)	175.9(5)
Mn—C(2)—O(2)	177.0(4)	Mn—C(4)—O(4)	176.2(6)
<i>(c) Winkel im Acetonylliganden</i>			
Mn—C(6)—C(5)	109.1(4)	C(7)—C(5)—O(5)	118.7(5)
Mn—C(6)—H(1)	106.4(24)	C(5)—C(7)—H(3)	103.4(40)
Mn—C(6)—H(2)	103.7(25)	C(5)—C(7)—H(4)	109.7(31)
H(1)—C(6)—H(2)	113.2(32)	C(5)—C(7)—H(5)	117.2(28)
H(1)—C(6)—C(5)	111.3(25)	H(3)—C(7)—H(4)	122.9(54)
H(2)—C(6)—C(5)	112.6(22)	H(4)—C(7)—H(5)	96.5(47)
C(6)—C(5)—O(5)	123.5(5)	H(5)—C(7)—H(3)	108.0(53)
C(6)—C(5)—C(7)	117.8(5)		
<i>(d) Winkel im Triphenylphosphin</i>			
Mn—P—C(11)	117.8(2)	C—C—C	118.8—121.6
Mn—P—C(21)	114.7(2)	C—C—H	Mittel 119.9(25)
Mn—P—C(31)	115.0(2)	P—C—C	118.6—121.8

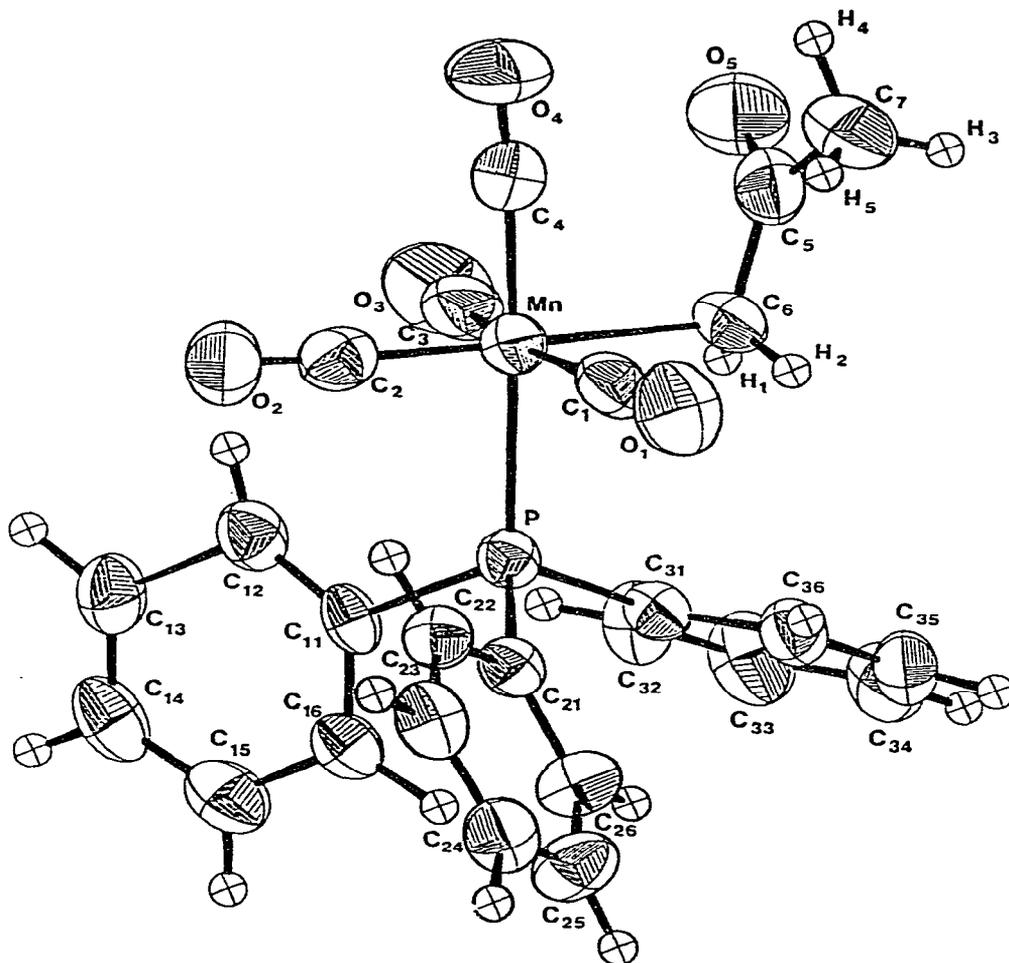


Fig. 2. Molekülstruktur von $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$. Die Ellipsoide stellen den Bereich 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit des jeweiligen Atoms dar. (ORTEP-Zeichnung [8]).

gleichbar kurze $\text{C}_\alpha\text{—C}_\beta$ -Abstände findet man auch in $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CH}_2\text{COOH}$ (142 pm) und $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CH}_2\text{COOH}$ (148 pm) [13]. Dieser auffallende Befund steht ganz offensichtlich mit den IR-spektroskopischen Besonderheiten im Zusammenhang und wird dort diskutiert.

Kristalldaten von Phenacylpentacarbonylmangan

Phenacylpentacarbonylmangan kristallisiert aus gesättigten Lösungen von Benzol, Hexan oder Pentan in gelben Kristallbüscheln (Smp. 49°C). Die Untersuchungen eines Einkristalls erbrachten monokline Symmetrie, Raumgruppe $P2_1/c$ mit den Zellparametern a 671.9(1), b 1408.3(4), c 1477.8(4) pm, β 100.63(2)°, V 1.374×10^9 pm³, $Z = 4$, $\rho_{\text{röntg.}}$ 152 g cm⁻³. Eine weitergehende Strukturbestimmung erfolgte nicht.

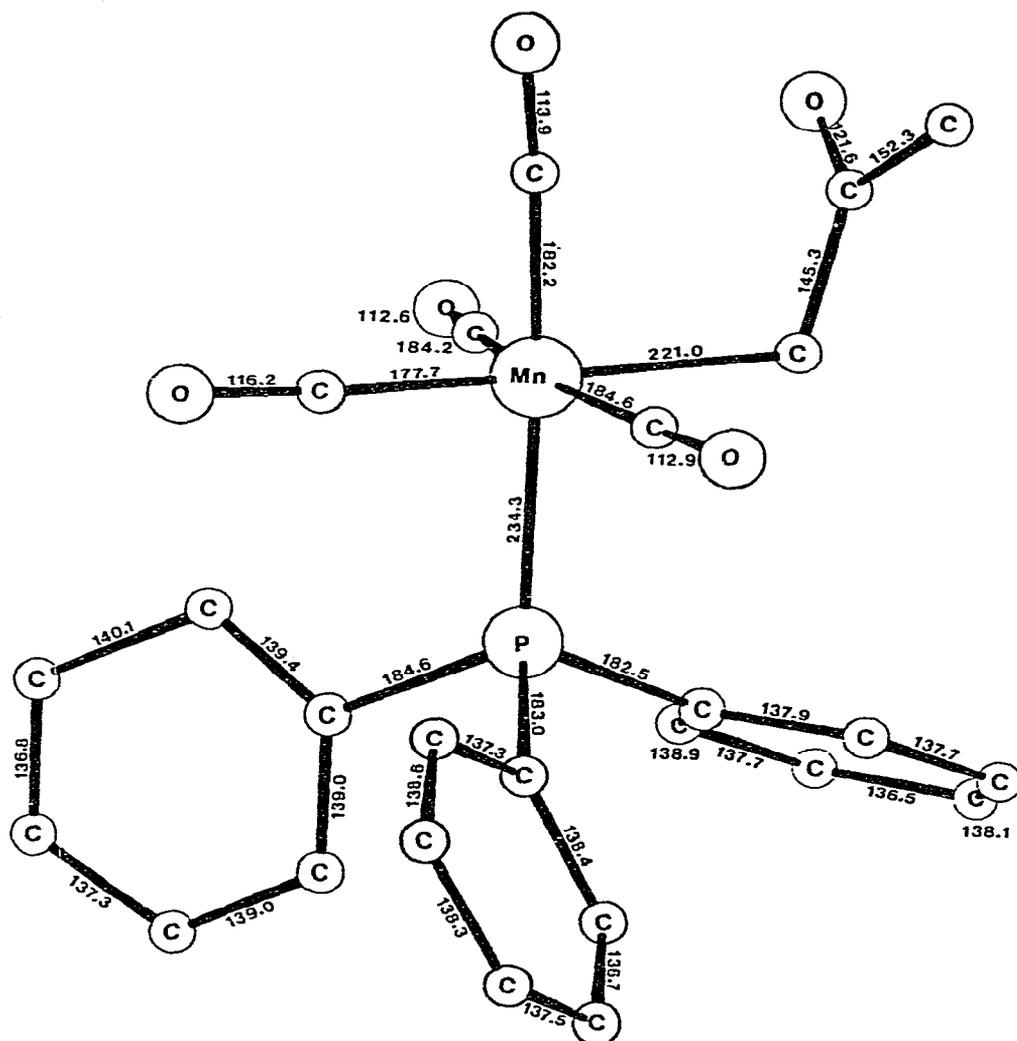


Fig. 3. Bindungsabstände in pm von $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$.

^1H -NMR-Spektren von Oxoalkylmangancarbonyl-Verbindungen

Tabelle 5 enthält die ^1H -NMR Signale der untersuchten Verbindungen und einiger Vergleichssubstanzen. Charakteristisch für alle Komplexe ist die Hochfeldverschiebung der Methylenprotonen infolge Abschirmung durch die *d*-Elektronen des benachbarten Mn-Atoms. In den PPh_3 -substituierten Komplexen treten zusätzlich Dublett-Aufspaltungen durch ^1H - ^{31}P -Kopplung über drei Bindungen hinweg auf.

IR-Spektren von Oxoalkylmangancarbonyl-Verbindungen

Endständige CO-Gruppen

Bei den phosphinfreien Komplexen $\text{LMn}(\text{CO})_5$ sollten bei C_{4v} -Symmetrie

TABELLE 5
¹H-NMR-DATEN

Substanz	δ (ppm)	Multipliz.	Int.	J _{H/P} (Hz)	Zuordnung
CH ₃ COCH ₂ Mn(CO) ₅	1.83	1	3		CH ₃
C ₆ H ₅ COCH ₂ Mn(CO) ₅	1.42	1	2		CH ₂
	7.96*	Multipl.	2		C ₆ H ₅ 2, 6
CH ₃ OCOCH ₂ Mn(CO) ₅	7.18*	Multipl.	3		C ₆ H ₅ 3, 4, 5
	2.07	1	2		CH ₂
CH ₃ COCH ₃	3.50	1	3		CH ₃
	1.24	1	2		CH ₂
C ₆ H ₅ COCH ₃	1.81	1	—		CH ₃
	7.94*	Multipl.	2		C ₆ H ₅ 2, 6
CH ₃ OOCOCH ₃	7.31*	Multipl.	3		C ₆ H ₅ 3, 4, 5
	2.25	1	2		CH ₃
CH ₃ Mn(CO) ₅	3.45	1	1		CH ₃ O
	1.77	1	1		CO—CH ₃
CH ₃ COCH ₂ MnP(C ₆ H ₅) ₃ (CO) ₄ ^a	−0.23	1			CH ₃ [14]
C ₆ H ₅ COCH ₂ MnP(C ₆ H ₅) ₃ (CO) ₄ ^b	7.63*	Multipl.	15		C ₆ H ₅
	1.87	1	3		CH ₃
C ₆ H ₅ COCH ₂ MnP(C ₆ H ₅) ₃ (CO) ₄ ^b	1.29		2	7.0	CH ₂ MnP
	8.13*	Multipl.	2		C ₆ H ₅ 2, 6
CH ₃ OOCOCH ₂ MnP(C ₆ H ₅) ₃ (CO) ₄	7.44*	Multipl.	3		C ₆ H ₅ 3, 4, 5
	7.03*	Multipl.	15		C ₆ H ₅
CH ₃ MnP(C ₆ H ₅) ₃ (CO) ₄ ^b	2.14	2	2	7.5	CH ₂ MnP
	7.0*	Multipl.	—		C ₆ H ₅
CH ₃ MnP(C ₆ H ₅) ₃ (CO) ₄ ^b	3.53	1	3		CH ₃
	1.23	2	2	6.5	CH ₂ MnP
CH ₃ MnAs(C ₆ H ₅) ₃ (CO) ₄ ^b	7.33*	Multipl.	5		C ₆ H ₅ [14]
	−0.59	2	1	7.6	CH ₃ MnP
CH ₃ MnAs(C ₆ H ₅) ₃ (CO) ₄ ^b	7.37*	Multipl.	5		C ₆ H ₅ [14]
	−0.45	1	1		CH ₃

^a In Aceton-*d*. ^b In CS₂, alle anderen in Benzol-*d*. * = Zentrum, 60 MHz. TMS als Standard.

drei IR-aktive (2A₁ + E) sowie eine IR-inaktive (B₁) ν(CO)-Schwingungen auftreten. Die durch den Oxoalkyl-Liganden bedingte Symmetrierniedrigung aktiviert die B₁-Schwingung, so dass vier Banden (2122–1993 cm^{−1}) (Nujol) beobachtet werden (Tab. 6).

Bei den phosphinsubstituierten Komplexen ist grundsätzlich *cis*- und *trans*-Konfiguration möglich. Die beiden Isomeren sollten zwei (*trans*, C_{4v}, Rassen A₁ + B₁ + E) bzw. vier (*cis*, C_s, Rassen 3A' + A'') IR-aktive ν(CO)-Schwingungen aufweisen. In Übereinstimmung mit dem röntgenographischen Befund zeigt die Acetylverbindung eine der *cis*-Konfiguration entsprechende Anzahl von drei Banden. Die beiden anderen Komplexe zeigen fünf Banden, was auf ein Gemisch der *cis*- und *trans*-Isomeren schließen lässt: Einkristalle konnten in diesen Fällen nicht erhalten werden.

Ketogruppe des Oxoalkyl-Liganden

Als Besonderheit ist eine ausgeprägte langwellige Verschiebung der ν(CO)-Frequenz festzustellen, welche durch die Anwesenheit von PPh₃ noch verstärkt wird (Tab. 6). Entsprechende Beobachtungen wurden bereits früher bei Oxoalkylverbindungen des Eisens (vgl. Tab. 6) gemacht. Als Ursache hierfür

TABELLE 6

IR-SCHWINGUNGEN (cm^{-1}) VON ENDSTÄNDIGEN CARBONYLGRUPPEN UND KETOGRUPPEN IN $\text{LMn}(\text{CO})_5$, $\text{LMn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ UND VERGLEICHSSUBSTANZEN

$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Mn}(\text{CO})_5$	2215m	2055m	2018vs	1944s		1655s
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{Mn}(\text{CO})_5$	2115m	2055m	2018vs	1933s		1637s
$\text{CH}_3\text{OCOCH}_2\text{Mn}(\text{CO})_5$	2118m	2058m	2020vs	1995s		1703s
<i>cis</i> - $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$	2068s	1991vs	1978vs	1943vs		1628s
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$	2068m	1996vs	1981vs	1966vs	1944s	1628s, 1620s
$\text{CH}_3\text{OCOCH}_2\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$	2058m	1991vs	1981s	1970vs	1925s	1678br
<i>cis</i> - $\text{CH}_3\text{COMn}(\text{CO})_5\text{PPh}_3$ ^a	2067w	1994m	1964s	1957s		[15]
<i>trans</i> - $\text{CH}_3\text{COMn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ ^b	2066w	1995m		1959s		[16]
CH_3COCH_3 ^c	20x					1705
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$ ^c						1680
$\text{CH}_3\text{OCOCH}_3$ ^c						1745
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2$ ^d						1658 [2]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2$ ^e						1625 [3]
$\text{CH}_3\text{OCOCH}_2\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2$						1677 [4]

w = schwach, m = mittel, s = stark, vs = sehr stark, br = breit.

^a In Heptan. ^b In Hexan. ^c Kapillar. ^d In CS_2 . ^e In KBr, alle übrigen in Nujol.

können keine induktiven oder mesomeren Effekte verantwortlich gemacht werden. Einerseits ist der Mangan-Carbonyl-Rest nicht elektronenziehend, andererseits kann das C_β -Atom zu den benachbarten C-Atomen keine Doppelbindungsanteile ausbilden. Eine dative Bindung des Keto-O-Atom über ein freies Elektronenpaar an O oder eine Bindung der Ketogruppe über ein π -Elektronenpaar * zum Mn-Atom kann ausgeschlossen werden, da die Abstände

Mn—O bzw. Mn— $\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{C} \end{array}$ für eine derartige Bindung zu lang sind (Mn—C(5): 302 pm,

Mn—O(5): 365 pm). Wir schlagen daher eine Wechselwirkung zwischen einem besetzten Metall-*d*-Orbital und einem vakanten π^* -Orbital am C_β -Atom vor (Fig. 4). Die gefundene geometrische Anordnung der Acetonylgruppe in Bezug auf das Mn-Atom mit seinen *d*-Orbitalen erlaubt eine derartige Orbitalüberlappung.

Eine weitere Stütze für diese Vorstellung sehen wir in der zusätzlichen langwelligeren $\nu(\text{CO})$ -Verschiebung durch eine PPh_3 -Gruppe. Da bekanntlich der Ersatz einer Carbonylgruppe durch PR_3 die Elektronendichte am Metallatom erhöht, kann sich hier dieser Elektronenfluss bis zum π^* -Orbital fortsetzen ($d \rightarrow \pi_{\text{Keto}}$) und die Bindungsordnung in der Ketogruppe erniedrigen.

Massenspektren von Oxoalkylmangancarbonyl-Verbindungen

Alle dargestellten Verbindungen wurden massenspektrometrisch untersucht (Varian CH-7, Probertemp. 20°C, Quelltemp. 250°C, Ionisierungspotential 70 eV). Sowohl die unsubstituierten als auch die triphenylphosphinsubstituierten Mangankomplexe zeigen jeweils recht ähnliche Fragmentierungsmuster in Übereinstimmung mit den vorhergehenden Konstitutionsaussagen. Beispiele

* Entsprechende Vorstellungen wurden von Coates, Green und Wade [17] zur Erklärung des sog. β -Effekts in Komplexen MCH_2X mit $\text{X} = \text{CN}, \text{CH}=\text{CH}_2, \text{CHO}$ entwickelt.

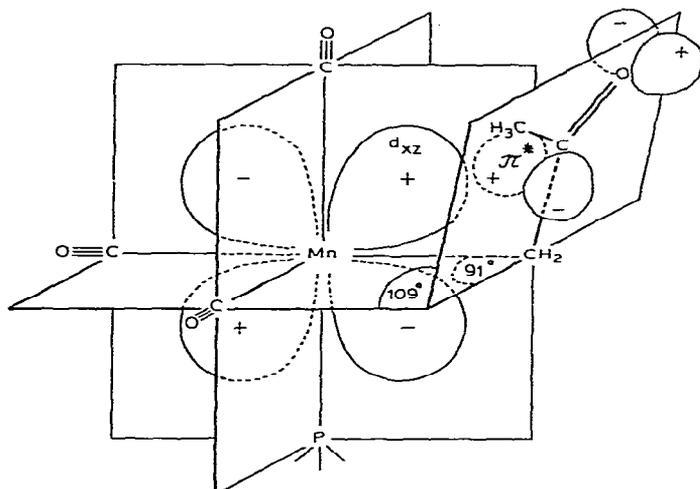


Fig. 4. Wechselwirkung zwischen besetztem Metall-d-Orbital und vakantem π^* -Orbital des C_β -Atoms in $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$.

werden vom Molekülpeak $\text{RCOCH}_2\text{Mn}(\text{CO})_5^+$ ausgehend die Ionen RCO^+ und $\text{CH}_2\text{COMn}(\text{CO})_5^+$ (π -Keten-Komplexe?) sowie RCOCH_3^+ und $\text{Mn}(\text{CO})_5^+$ beobachtet. Zudem unterliegt jedes dieser drei Mn-haltigen Fragmente einer schrittweisen CO-Abspaltung bis zu $\text{RCOCH}_2\text{Mn}^+$, CH_2COMn^+ und Mn^+ . Charakteristisch ist das Auftreten eines intensiven Peaks RMn^+ . Die leichte Bildung dieser Fragmente durch Umlagerung stellt ein weiteres Indiz für eine merkliche Wechselwirkung zwischen Metall und C_β -Atom des Oxoalkylliganden dar (β -Effekt). Einzelheiten siehe [18].

Experimenteller Teil

Alle Operationen unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss.

Darstellung von Verbindungen $\text{RCOCH}_2\text{Mn}(\text{CO})_5$

Acetonylpentacarbonylmangan, $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Mn}(\text{CO})_5$. Eine Lösung von 11.8 mmol $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ [19], hergestellt aus 2.0 g (5.9 mmol) $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ und 8 ml 1.1%igem Natriumamalgam in 50 ml THF wird auf -40°C vorgekühlt. Zu dieser Lösung werden 1.07 g (11.6 mmol) Chloracetone, gelöst in 30 ml THF und auf -40°C vorgekühlt, während 40 min zugetropft. Die Farbe wechselt von gelbgrün nach rötbraun. Nach weiterem Rühren während 1 h bei -25°C werden THF und leichtflüchtige Reaktionsprodukte bei -25°C am Hochvakuum abgezogen. Der Rückstand wird bei -25°C mit drei Portionen Ether à 30 ml extrahiert, die Lösung auf die Hälfte eingengt und auf eine 50 cm lange kühlbare Säule gebracht. Die Säule wird mit Kieselgel 60 (Merck, 70–230 mesh ASTM) in Ether gefüllt, danach Ether durch Hexan ersetzt. Alle Lösungsmittel und die Säule sind auf -30°C vorgekühlt, die Säule ist mit Aluminiumfolie umwickelt. Eluieren mit Hexan erbringt eine gelbe Zone von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$. Mit Ether eluiert eine orangegelbe Zone, die nach Abdampfen des Lösungsmittels und zweimaligem Umkristallisieren aus Pentan bei -30°C 550 mg $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Mn}$ -

(CO)₅ ergab. Ausb. 18.5%. Gef.: C, 37.34; H, 1.93, Mn, 22.35. C₈H₅MnO₆ ber.: C, 38.10, H, 1.98, Mn, 21.83%. Molekulargew.: theor. 252, gef. 252 g mol⁻¹ (Massenspektrum). Eigenschaften: Goldgelbes Öl, unterhalb 5°C gelbe nadel-förmige Kristalle. Sehr gut lösl. in THF, Aceton, Ether und Benzol, mässig in Hexan und Ethanol, unlöslich in Wasser. Smp. 4–5°C, Zers. bei Raumtemperatur, lichtempfindlich, in Lösung luftempfindlich.

Phenylacetyl-pentacarbonylmangan, C₆H₅COCH₂Mn(CO)₅. Darstellung analog aus 10 mmol Na[Mn(CO)₅], 1.55 g (10 mmol) Phenacylchlorid. Bei der Säulen-chromatographie eluiert mit Ether die Titelverbindung gemeinsam mit Acetophenon. Reinigung durch zweimalige Umkristallisation aus Hexan/Benzol 10/1 bei -30°C. Ausbeute 630 mg (20%). Gef.: C, 50.0, H, 2.46, Mn, 16.9. C₁₃H₇MnO₆ ber.: C, 49.68, H, 2.23, Mn, 17.51%. Molekulargew. theor. 314.1, gef. 314 g mol⁻¹ (Massenspektrum). Gelbe Kristalle, Smp. 48–49°C, Eigenschaften ähnlich der Acetylverbindung.

Acetomethoxypentacarbonylmangan, CH₃OCOCH₂Mn(CO)₅

Darstellung analog aus 25 mmol Na[Mn(CO)₅] in 80 ml THF und 3.64 g (25 mmol) frischdestilliertem Bromessigsäuremethylester in 30 ml THF. Ausbeute 340 mg (5.1%). Gef.: C, 36.33; H, 1.96, Mn, 19.5%. C₈H₅MnO₇ ber.: C, 35.82, H, 1.87, Mn, 20.52%. Molekulargew. theor. 268.1, gef. 268 g mol⁻¹ (Massenspektrum). Gelbe Kristallnadeln aus Pentan, Smp. 31–32°C, Zers. bei 80°C, nicht lichtempfindlich, sonstige Eigenschaften ähnlich der Acetylverbindung.

Darstellung von Verbindungen RCOCH₂Mn(CO)₄PPh₃

Acetyl-tetracarbonyltriphenylphosphinmangan, CH₃COCH₂Mn(CO)₄PPh₃. Mn₂(CO)₈(PPh₃)₂ wurde in Abwandlung einer Vorschrift [20] durch Bestrahlen einer Lösung von Mn₂(CO)₁₀ (7.83 g, 20 mmol) und PPh₃ (10.6 g, 40 mmol) in 400 ml Ether in einer Umlaufapparatur dargestellt. (UV-Hg-Hochdrucklampe). Nach 17 h waren bei Raumtemperatur unter Freisetzung von 900 ml (40 mmol) CO 14.5 g (84.6% d.Th.) des Produktes ausgefallen, welches mit Hexan gewaschen und bei verminderten Druck getrocknet wurde.

Mn₂(CO)₈(PPh₃)₂ (2.0 g, 2.43 mmol) wird mit Natriumamalgam (1.5 g, 65 mmol Na gelöst in 8 ml Hg) in 150 ml THF zu Na[Mn(CO)₄PPh₃] (4.66 mmol) umgesetzt. Zu dieser Lösung gibt man bei -20°C 0.45 g (0.30 ml, 4.89 mmol) Chloraceton und schüttelt sofort. Nach fünfzehnminütigem Erwärmen auf Raumtemperatur wechselt die Farbe von gelbbraun nach zitronengelb. Man filtriert, versetzt die Lösung mit 200 ml Wasser und engt bei vermindertem Druck ein. Das sich abscheidende gelblichrote Öl nimmt man mit 150 ml Ether auf, trocknet über MgSO₄ und dampft auf ca. 30 ml ein. Bei 0°C scheidet sich die Titelverbindung als Feststoff ab. Sie wird zweimal aus einem Ether-Pentan-Gemisch bei -78°C umkristallisiert. Gelbe Nadeln. Ausbeute 540 mg (24% d.Th.) Gef.: C, 62.05, H, 4.42, Mn, 10.9; P, 6.16. C₂₅H₂₀MnO₅P ber.: C, 61.74, H, 4.15, Mn, 11.29, P, 6.36%. Molekulargew. theor. 486.4, gef. 482 g mol⁻¹ (osmom.), 486 (Massenspektrum). Sehr gut löslich in Benzol und THF, gut löslich in Ether und Aceton, wenig in Hexan und Ethanol, unlöslich in Wasser. Bei Raumtemperatur stabil, wenig licht- und luftempfindlich. Smp. 108°C (mit Zers.).

Phenacyltetracarbonyltriphenylphosphinmangan, $C_6H_5COCH_2Mn(CO)_4PPh_3$. Darstellung analog aus 10.0 mmol $Na[Mn(CO)_4PPh_3]$ in 300 mmol THF und 1.55 g (10.0 mmol) Chloracetophenon in 50 ml THF. Nach Rühren bei $-30^\circ C$ und später bei Raumtemperatur trübt sich die Lösung. Man zieht das THF bei vermindertem Druck ab, rührt den Rückstand nach Zugabe von 250 ml Ether und filtriert von NaCl und anderen Produkten ab. Zum Filtrat fügt man 30 ml Hexan zu, engt auf 80 ml ein und kühlt auf $-30^\circ C$. Aus dem nach 2 Tagen abgeschiedenen öligen Kristallbrei erhält man die Titelverbindung durch zweimaliges Umkristallisieren aus Aceton bei $-30^\circ C$. Gelbe Kristalle. Ausbeute 340 mg (6.2%). Gef.: C, 65.77; H, 4.17, Mn, 10.7, P. 6.98. $C_{30}H_{22}MnO_5P$ ber.: C, 65.69, H, 4.01, Mn, 10.04, P. 5.66%. Molekulargew. theor. 548.4, gef. 548 (Massenspektrum). Smp. $124^\circ C$ (mit Zers.). Eigenschaften sehr ähnlich der Acetonylverbindung.

Acetomethoxytetracarbonyltriphenylphosphinmangan, $CH_3OCOCH_2Mn(CO)_4PPh_3$. Darstellung analog aus 18.6 mmol $Na[Mn(CO)_4PPh_3]$ in 240 ml THF und 3.3 g (21.6 mmol) frischdestilliertem Bromessigsäuremethylester in 40 ml THF. Nach Rühren und Erwärmen bei vermindertem Druck abgezogen und der Rückstand mit viermal 25 ml Ether extrahiert. Das auf die Hälfte eingeeengte Extrakt wird wie bei $CH_3COCH_2Mn(CO)_5$ beschrieben chromatographiert. Mit einem Ether/Hexan-Gemisch lassen sich 3.7 g reines $Mn(CO)_4(PPh_3)Br$ eluieren, mit Ether erhält man ein Gemisch von diesem und der gesuchten Substanz. Aus der Etherfraktion können nach Einengen und Zugabe von 2 ml Hexan durch fraktionierte Kristallisation weiteres $Mn(CO)_4(PPh_3)Br$ und gelbe Kristallbüschel der Titelverbindung isoliert werden. Ausbeute 18 mg (0.2%). Gef.: C, 61.63, H, 4.31, Mn, 11.2. $C_{25}H_{20}MnO_6P$ ber.: C, 59.76, H, 3.99, Mn, 10.96%. Molekulargew. theor. 502.3, gef. 502 (Massenspektrum). Smp. $132^\circ C$ (mit Zers.).

Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung durch Sachmittel.

Literatur

- 1 G. Yagupsky, W. Mowat, A. Shortland und G. Wilkinson, *Chem. Commun.*, (1970) 1369.
- 2 J.P.K. Ariyaratne und M.L.H. Green, *J. Chem. Soc.*, (1964) 1.
- 3 M. Ishaq, *J. Organometal. Chem.*, 12 (1968) 414.
- 4 J.K.P. Ariyaratne, A.M. Bierrum, M.L.H. Green, M. Ishaq, C.K. Prout und M.G. Swanwick, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 1309.
- 5 D.W. Lichtenberg und A. Wojcicki, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 8271.
- 6 A.N. Nesmeyanov, E.G. Perelova, L.I. Leonteva, S.A. Eremin und O.V. Grigoreva, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 11 (1974) 2645.
- 7 MULTAN 74, modifiziertes Rechenprogramm von P. Germain, P. Main und M.M. Woolfson, *Acta Cryst. A*, 27 (1974) 368.
- 8 OPTEP - Rechenprogramm von C.K. Johnson, Report ORNL-3793, Oak Ridge Laboratories, Oak Ridge, USA (1965).
- 9 A. Mawley und G.E. Pringle, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 34 (1972) 877.
- 10 F.A. Cotton und D.C. Richardson, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 1851.
- 11 R.J. Doedens und L.F. Dahl, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 2576.
- 12 M.A. Bennett, G.B. Robertson, R. Watt und P.O. Whimp, *Chem. Commun.*, (1971) 752.
- 13 P. Piret, Y. Gobillon und M. van Meersche, *Bull. Soc. Chim. France*, 30 (1963) 205.

- 14 C.S. Kraihanzel und P.K. Maples, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 1806.
- 15 K. Noack, M. Ruch und F. Calderazzo, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 345.
- 16 R.J. Mawby, F. Basolo und R.G. Pearson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 5043.
- 17 G.E. Coates, M.L.H. Green und K. Wade, *Organometallic Compounds*, Vol. 2, S. 215 Methuen & Co Ltd., London 1968.
- 18 J. Engelbrecht, *Dissertation, Universität Hamburg* 1979.
- 19 G. Burcal und W. Burns, *Inorg. Synthesis*, VII (1963) 198.
- 20 A.G. Osborne und M.H.B. Stiddard, *J. Chem. Soc.*, (1964) 634.