

REAKTIONEN AN KOMPLEXGEBUNDENEN LIGANDEN

XXXVII *. STABILISIERUNG VON INSTABILEN AMINYL-RADIKALEN DURCH KOMPLEXIERUNG AN ÜBERGANGSMETALLE; SYNTHESE UND REAKTIVITÄT VON $\text{CpMn}(\text{CO})_2$ -KOMPLEXEN MIT AMIN- UND AMINYL-LIGANDEN

DIETER SELLMANN* und JÜRGEN MÜLLER

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, Egerlandstr. 1, 8520 Erlangen (BR Deutschland)

(Eingegangen den 14. August 1984)

Summary

The reactions of $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{THF}$ with aniline, as well as with anilines carrying substituents in the phenyl ring, yield the corresponding red-brown $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{aniline})]$ complexes; with nitroanilines, e.g. 2-methyl-4-nitroaniline, redox reactions occur yielding deeply coloured products. $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{THF}$ and *p*-phenylenediamine give binuclear $[\{\text{CpMn}(\text{CO})_2\}_2\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2]$. The *m*-toluidine complex $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(m\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)]$ is deprotonated by $\text{Na}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ yielding the $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(m\text{-NHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)]^-$ ion, which is extremely H_2O as well as O_2 sensitive. Oxidation of the aniline complexes by O_2 , H_2O_2 or PbO_2 in toluene leads to the isolable deep blue paramagnetic phenylaminyll complexes $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{NHR}]^+$, which are characterized by their magnetic and spectroscopic properties as well as by elemental analysis. Their dominating reaction is the re-addition of H atoms yielding the corresponding aniline complexes. The *p*-phenylenediamine complex can be oxidized to the 1,4-benzochinondiimine complex $[\{\text{CpMn}(\text{CO})_2\}_2\text{NH}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{NH}]$.

Zusammenfassung

Die Umsetzung von $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{THF}$ mit Anilin sowie im Phenylring substituierten Anilinen liefert die entsprechenden rotbraunen $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{Anilin})]$ -Komplexe; mit Nitroanilinen wie z.B. 2-Methyl-4-nitroanilin werden Redoxreaktionen unter Bildung tieffarbiger Produkte beobachtet. Aus *p*-Phenyldiamin und $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{THF}$ erhält man das zweikernige $[\{\text{CpMn}(\text{CO})_2\}_2\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2]$. Der *m*-Toluidin Komplex $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(m\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)]$ wird

* XXXVI. Mitteilung s. Lit. 1.

von $\text{Na}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ zu dem extrem H_2O - und O_2 -empfindlichen $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(m\text{-NHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)]^-$ -Ion deprotoniert. Oxidation der Anilin-Komplexe mit O_2 , H_2O_2 oder PbO_2 in Toluol führt zu den isolierbaren tiefblauen, paramagnetischen Phenylaminyl-Komplexen $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{NHR}]^+$, die magnetisch, spektroskopisch und elementaranalytisch charakterisiert werden; ihre vorherrschende Reaktion ist die Anlagerung von H-Atomen unter Rückbildung der Anilin-Komplexe. Der *p*-Phenylendiamin-Komplex liefert oxidativ den 1,4-Benzochinondiimin-Komplex $[\{\text{CpMn}(\text{CO})_2\}_2\text{NH}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{NH}]$.

1. Einleitung

Aminylradikale $[\text{NR}_2]^+$ ($\text{R} = \text{H}$ oder andere Reste) werden als Zwischenstufen bei Metallenzym-katalysierten Oxidationen und Photo- sowie Radiolysen von Aminen postuliert [2,3]. Das Elektronenseptett am N-Atom ist dafür verantwortlich, dass Aminylradikale, üblicherweise nichtisolierbare, hochreaktive Moleküle, nur dann in Substanz fassbar sind, wenn das N-Atom besondere Substituenten aufweist, wie z.B. in $[\text{N}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2]^+$ oder Tetraphenyl-1-pyrrolyl $[\text{NC}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^+$ [3].

Zu den nichtisolierbaren Aminylen gehört das Anilinyl- bzw. Phenylaminyl-Radikal $[\text{NHC}_6\text{H}_5]^+$, das bei der Oxidation von Anilin als Primärprodukt vermutet wird.

Wir stiessen auf Komplexe, in denen dieses Radikal als Ligand fungiert, als wir die Oxidation von $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{Anilin})]$ -Komplexen untersuchten. Unser eigentliches Ziel waren dabei die bislang unbekanntenen Nitren-Komplexe, in denen Nitren-Liganden an Metall(0)-Zentren koordiniert sind.

Bereits vor einigen Jahren hatten wir beobachtet, dass sich die rotbraunen THF-Lösungen von $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5]$ bei Luftzutritt praktisch momentan tiefblau verfärbten [4]. Da sowohl der Diazen-Komplex $[\{\text{CpMn}(\text{CO})_2\}_2\text{N}_2\text{H}_2]$ [5] wie auch die Phosphiniden-, Arsiniden- und Stibiniden-Komplexe $[\{\text{CpMn}(\text{CO})_2\}_2\text{-EC}_6\text{H}_5]$, ($\text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$) [6–8] ebenfalls tiefblau sind, vermuteten wir zunächst, entweder den Azobenzol-Komplex $[\{\text{CpMn}(\text{CO})_2\}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_5]$ oder den Nitren-Komplex $[\{\text{CpMn}(\text{CO})_2\}_2\text{NC}_6\text{H}_5]$ erhalten zu haben.

Die Isolierung und Charakterisierung der oxidativ erhaltenen tiefblauen Verbindung gelang erst, als das Reaktionsmedium THF durch Toluol ersetzt wurde. Dies war insofern überraschend, weil die Oxidation den IR-Lösungsspektren zufolge in beiden Lösungsmitteln gleichartig verläuft. Die isolierte blaue Verbindung sowie Derivate davon erwiesen sich als die bislang unbekanntenen Aminyl-Komplexe. Über diese bisher nur in einer Kurzmitteilung [9] veröffentlichten Ergebnisse sei an dieser Stelle ausführlich berichtet.

2. Ergebnisse und Diskussion

2.1. Synthese und Eigenschaften von $\text{CpMn}(\text{CO})_2$ -Anilin-Komplexen

Da es bei den früheren Oxidationsversuchen von $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5]$ in THF nicht gelungen war, das blaue Oxidationsprodukt zu isolieren, wurde zunächst versucht, seine Stabilität durch geeignete Substituenten im Phenylring zu verbessern. Zu diesem Zweck wurde entsprechend zur Synthese des lange bekannten $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5]$ [10] eine Reihe von $\text{CpMn}(\text{CO})_2$ -Komplexen mit

verschiedenen Anilinliganden nach Gl. 1 synthetisiert:



Die Synthese erfolgt dabei in einfacher Weise durch Versetzen equimolarer Mengen des entsprechenden Anilins mit einer THF-Lösung von $\text{CpMn(CO)}_2\text{THF}$, Abkondensation aller flüchtigen Bestandteile und Umkristallisation des Rückstandes aus THF/Hexan bei $20/-78^\circ\text{C}$. Man erhält die Anilinkomplexe als orange bis braune Mikrokristalle, die bei 20°C unter Luftausschluss längere Zeit stabil sind. Bei Luftzutritt verfärben sich die Kristalle nach grün bis blauschwarz; wie oben erwähnt, erfolgt diese Reaktion in Lösung praktisch sofort. Die Komplexe sind in THF, Aceton, CH_3OH gut, in Toluol mässig und in Hexan nahezu unlöslich; in chlorierten Lösungsmitteln wie CH_2Cl_2 und CHCl_3 erleiden sie Zersetzung. Die wichtigsten Daten der Komplexe sind in Tab. 1 zusammengefasst.

In den Massenspektren lassen sich durchweg die Molekülonen M^+ sowie die Fragmentionen $[M - 2\text{CO}]^+$ beobachten. Art, Zahl und Stellung der Substituenten im Phenylring beeinflussen die Lage der jeweils zwei $\nu(\text{NH})$ - und $\nu(\text{CO})$ -Banden in den IR-Spektren bzw. die Lage der $\delta(\text{Cp})$ - und $\delta(\text{Aryl})$ -Signale in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren nur wenig. Die $\nu(\text{CO})$ -Banden sind in den Festkörper-IR-Spektren häufig aufgespalten, in Lösung werden jedoch durchweg die typischen zwei gleichintensiven Absorptionen von CpMn(CO)_2 -Komplexen beobachtet. Die NH_2 -Protonen liefern in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren nur beim 2,6-Xylidin- sowie *o*-Phenylendiamin-Komplex ein getrenntes Signal; wie aus den Intensitäten folgt, fallen in den übrigen Verbindungen die $\delta(\text{NH}_2)$ - mit den $\delta(\text{Cp})$ -Signalen zusammen.

Die Substituenten im Phenylring des Anilinliganden liessen sich nur in relativ engem Rahmen variieren. Wie aus Tab. 1 hervorgeht, konnten lediglich die Methyl- und Halogen-substituierten Komplexe erhalten werden. Mit Nitro-Anilinen trat in praktisch allen Fällen bereits beim Zusammengeben der $\text{CpMn(CO)}_2\text{THF}$ - und der entsprechenden Anilin-Lösung ein rascher Farbumschlag von rot über grün nach violett ein. Trotz des raschen Farbumschlages liess sich aber IR-spektroskopisch zunächst nur das $\nu(\text{CO})$ -Spektrum von $\text{CpMn(CO)}_2\text{THF}$ mit Banden bei 1925 und 1850 cm^{-1} beobachten. Im Verlauf einiger Stunden reagierte der THF-Komplex dann ab, wobei hauptsächlich die Bildung von CpMn(CO)_3 zu beobachten war (Fig. 1). Daneben war eine Reihe weiterer $\nu(\text{CO})$ -Banden zu beobachten, die auf die Bildung von neuen Reaktionsprodukten hinwiesen; nach dem Abkondensieren aller flüchtigen Bestandteile wurden zwar tieffarbige, trockene Produkte erhalten, die sich aber bei dem Versuch, sie wieder aufzulösen, als praktisch unlöslich in allen gängigen organischen Lösungsmitteln erwiesen und daher nicht näher charakterisiert werden konnten.

Wahrscheinlich findet zwischen $\text{CpMn(CO)}_2\text{THF}$ und dem entsprechenden Nitroanilin sofort eine Redoxreaktion statt, wobei die Nitroaniline zu unlöslichen—den Azofarbstoffen verwandten—Produkten reduziert und $\text{CpMn(CO)}_2\text{THF}$ oxidiert werden. Mit *o*-, *m*- und *p*-Nitroanilin, 2-Methyl-4-nitro-, 2-Methyl-5-nitro-, 2-Methyl-6-nitro-, 4-Methyl-3-nitro sowie 3,4-Dimethyl-2-nitroanilin konnten daher keine CpMn(CO)_2 -Komplexe erhalten werden.

Insofern ist es überraschend, dass bei der Umsetzung von $\text{CpMn(CO)}_2\text{THF}$ mit 2,6-Dinitroanilin kein solcher Farbumschlag zu beobachten ist, sondern vielmehr gemäss Gl. 1 eine braune Verbindung erhalten wird, deren KBr-IR-Spek-

TABELLE 1
CHARAKTERISTISCHE DATEN DER $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{NH}_2\text{R}$ -Komplexe

L =	IR (KBr) (cm^{-1}) ^a		M^+ (m/e)	¹ H-NMR (ppm) ^b		Ausbeute (%)	Analysen (Gef. (ber.) (%)) ^c					
	$\nu(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{CO})$		$\delta(\text{Ar})$	$\delta(\text{Cp} + \text{NH}_2)$ ^c		$\delta(\text{subst.})$	C	H	N		
Amilin	3325;3280	1900	1810	269	7.0	4.53	—	—	59.07 (58.01)	4.63 (4.49)	5.06 (5.20)	47
<i>o</i> -Toluidin	3335;3290	1913/1895 1920	1819 1845 ^d	283	6.95	4.43	2.23	2.23	61.71 (59.38)	5.33 (4.98)	4.92 (4.95)	45
<i>m</i> -Toluidin	3325;3280	1912 1915	1812 1840 ^d	283	6.75	4.30	2.25	2.25	59.82 (59.38)	5.24 (4.98)	4.63 (4.95)	46
<i>p</i> -Toluidin	3320;3280	1910	1820	283	6.90	4.30	2.20	2.20	57.10 (59.38)	5.02 (4.98)	4.42 (4.95)	30
2,6-Xylidin	3335;3290	1909 1925	1820/1795 1850 ^d	297	6.81	4.42	2.38	2.38	58.89 (60.61)	5.40 (5.43)	4.26 (4.71)	41
3,5-Xylidin	3335;3280	1895 1920	1820/1795 1845 ^d	297	6.55	4.33	2.18	2.18	61.07 (60.61)	5.79 (5.43)	4.11 (4.71)	33
3,4-Xylidin	3350;3300	1912 1910	1820/1798 1840 ^d	297	6.75	4.33	2.05	2.05	60.75 (60.61)	5.52 (5.43)	4.13 (4.71)	40
2,4-Xylidin	3335;3285	1898 1920	1827/1805 1850 ^d	297	6.86	4.35	2.25	2.25	61.84 (60.61)	5.58 (5.43)	4.09 (4.71)	46

2,4,6-Trimethyl- anilin	3340;3290	1915/1900 1925	1810 1850 ^d	311	6.63	4.38	2.22	34	59.56 (61.74)	5.79 (5.18)	3.76 (4.50)
n-Butylamin	3330;3290	1911/1885	1801	249	-	-	-	50	53.05 (53.02)	6.59 (6.47)	5.58 (5.62)
m-Anisidin	3340;3295	1909	1820/1799	299	6.57	4.33	3.76	48	55.44 (56.21)	4.67 (4.72)	4.00 (4.68)
m-Chloranilin	3360;3310	1900	1820/1790	303	-	-	-	29	52.53 (51.43)	3.91 (3.65)	4.08 (4.61)
m-Bromanilin	3340;3300	1900	1825/1790	-	-	-	-	25	45.47 (44.86)	3.29 (3.19)	3.07 (4.02)
m-Iodanilin	3340;3285	1900	1820/1790	395	-	-	-	31	38.81 (39.52)	2.98 (2.80)	2.97 (3.54)
o-Phenylendiamin	3300;3220	1905	1805	-	6.7	4.5	2.7 (NH ₂)	38	54.55 (54.94)	4.89 (4.61)	9.49 (9.85)
[(CpMn(CO) ₂] ₂ ⁻ H ₂ NC ₆ H ₄ NH ₂]	3300;3280	1905	1805	-	6.8	4.3	-	48	53.06 (52.20)	4.10 (3.94)	6.38 (6.09)

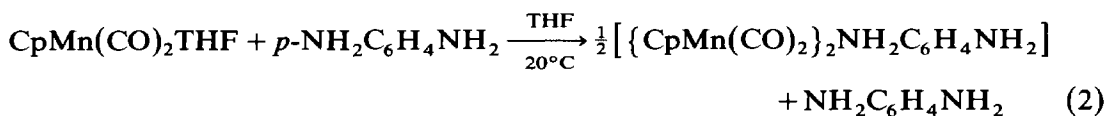
^a Die Intensitäten der $\nu(\text{NH}_2)$ - bzw. $\nu(\text{CO})$ -Banden sind jeweils schwach bzw. sehr stark. ^b In Aceton- d_6 ; die $\delta(\text{Aryl})$ -Signale sind nur gelegentlich in Multipletts aufgespalten, die übrigen Signale sind durchweg Singulett. ^c Soweit nicht anders vermerkt, fallen die $\delta(\text{Cp})$ - und $\delta(\text{NH}_2)$ -Signale zusammen (s. Text). ^d In THF werden stets nur zwei $\nu(\text{CO})$ -Banden beobachtet. ^e Die Komplexe neigen dazu, hartnäckig THF festzuhalten.

trum—insbesondere wegen der beiden $\nu(\text{CO})$ -Banden bei 1960 und 1895 cm^{-1} —mit einem $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(2,6\text{-Dinitroanilin})]$ -Komplex vereinbar ist; er erwies sich jedoch als völlig unlöslich in CH_3OH , THF, Aceton, DMF, DMSO, Ether, Toluol und Pyridin und war daher keinen weiteren Untersuchungen zugänglich.

Während offensichtlich die "vorzeitig" ablaufenden Redoxreaktionen die Isolierung von $\text{CpMn}(\text{CO})_2$ -Nitroanilin-Komplexen verhinderten, dürften die sterische Abschirmung des freien Elektronenpaares in *N,N*-Diphenylamin und *t*-Butylamin dafür verantwortlich sein, dass davon ebenfalls keine $\text{CpMn}(\text{CO})_2$ -Komplexe erhalten werden konnten.

Mit *o*-Phenylendiamin konnte bisher nur der einkernige $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(o\text{-phenylendiamin})]$ -Komplex synthetisiert werden. Eine Chelatisierung von *o*-Phenylendiamin unter Bildung von $[\text{CpMn}(\text{CO})(o\text{-phenylendiamin})]$ liess sich nicht erreichen, obwohl *o*-Phenylendiamin in anderen Komplexe, wie z.B. $[\text{Mn}(o\text{-phenylendiamin})_{3,4}][\text{ClO}_4]_2$ [11] durchaus als Chelatligand fungieren kann. Die Bestrahlung von $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(o\text{-phenylendiamin})]$ in THF führte z.B. nur zur Rückbildung von $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{THF}$; weniger polare Lösungsmittel zur Unterdrückung dieser Reaktion liessen sich aus Löslichkeitsgründen nicht verwenden.

Wenn man *p*-Phenylendiamin in fester Form nach Gl. 2 zur THF-Lösung von $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{THF}$ gibt,



und wie üblich aufarbeitet, erhält man nach der Umkristallisation ausschliesslich den zweikernigen *p*-Phenylendiamin-Komplex. Er erweist sich als der oxidationsempfindlichste "Anilin"-Komplex. Um bei seiner Synthese eine vorzeitige Oxidation zu blauen Produkten zu vermeiden, muss auf peinlichsten O_2 -Ausschluss geachtet werden.

Mit dem *m*-Toluidin-Komplex wurde untersucht, ob die NH_2 -Gruppen der

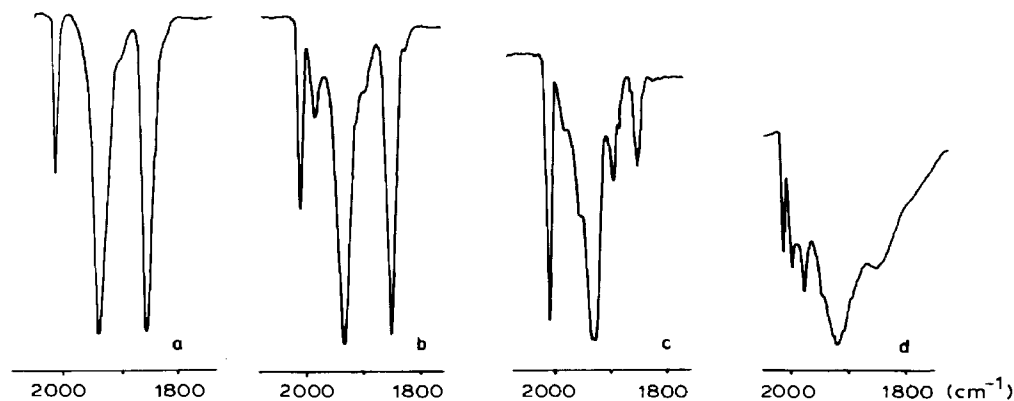
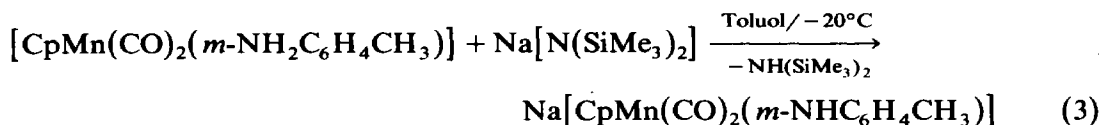


Fig. 1. $\nu(\text{CO})$ -IR-Spektren des Reaktionsverlaufs von $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{THF}$ mit 2-Nitro-4,5-dimethylanilin: (a) $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{THF}$ mit etwas $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ in THF, (b) Reaktionslösung nach 15 min, (c) nach 15 h bei 20°C , (d) KBr-IR-Spektrum des trockenen Rückstandes.

Anilin-Komplexe deprotoniert werden können.

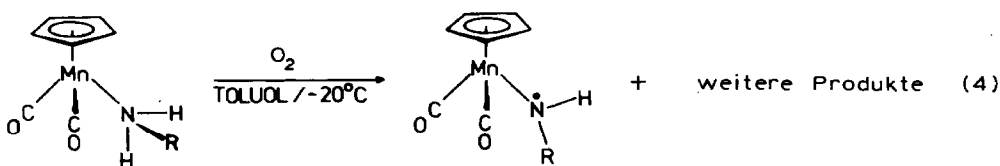


Bei Zugabe eines Überschusses von $\text{Na}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ gemäss Gl. 3 schlägt die Farbe der Reaktionslösung von orange nach tiefrot um, im IR-Lösungsspektrum verschwinden gleichzeitig die $\nu(\text{CO})$ -Banden des Toluidin-Komplexes bei 1922 und 1847 cm^{-1} und es treten zwei neue $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen bei 1885 sowie 1805 cm^{-1} auf (Fig. 2).

Dies weist auf die Bildung des anionischen Tolylamid-Komplexes hin; die extreme Empfindlichkeit der Lösung gegenüber O_2 und gegen Spuren von Feuchtigkeit, wobei sich der Toluidinyl- bzw. der Toluidin-Komplex bilden, verhinderte bislang die Isolierung des Tolylamid-Komplexes.

2.2 Oxidation der $\text{CpMn}(\text{CO})_2$ -Anilin-Komplexe; Synthese von Aminyl- und Benzoquinondiimin-Komplexen

Beim Einleiten von Luft in Toluollösungen der $\text{CpMn}(\text{CO})_2$ -Anilin-Komplexe gemäss Gl. 4 verfärben sich die rotbraunen Lösungen sofort tiefblau. Gleichzeitig



lässt sich IR-spektroskopisch beobachten, dass die $\nu(\text{CO})$ -Banden der Ausgangskomplexe bei etwa 1900 und 1820 cm^{-1} verschwinden und zwei neue Banden bei etwa 1960 und 1900 cm^{-1} entstehen (Fig. 3). Die Oxidationsreaktion lässt sich besser steuern, wenn man statt Luftsauerstoff H_2O_2 verwendet; in der überwiegen-

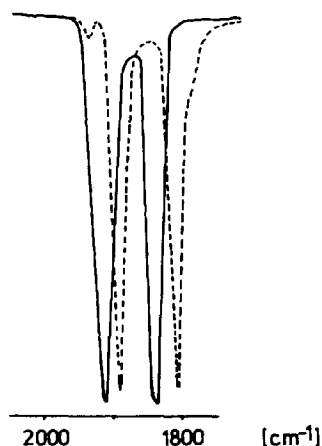


Fig. 2. $\nu(\text{CO})$ -IR-Spektrum in Toluol von $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(m\text{-Toluidin})]$ (—) und nach Zugabe eines Überschusses von $\text{Na}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ (---).

den Zahl aller Oxidationen wurden die besten Ergebnisse jedoch mit PbO_2 erzielt, das bei -20°C einfach zur Toluollösung der Anilinkomplexe gegeben wird. Für eine innige Durchmischung der Lösung empfiehlt es sich, den Reaktionskolben in ein Ultraschallbad zu stellen.

Unabhängig vom Oxidationsmittel erfolgt die Isolierung der blauen Oxidationsprodukte durch Filtration der Reaktionslösung, Abkondensation aller

TABELLE 2

CHARAKTERISTISCHE DATEN DER AMINYL-KOMPLEXE

CpMn(CO) ₂ L L =	IR (KBr) (cm ⁻¹) ^a			M ⁺ (m/e)	Ausbeute (%)	Analysen (Gef. (ber.) (%))		
	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{CO})$				C	H	N
Anilinyll	3340	1965	1895	268	23	57.20	4.12 (58.23)	4.86 (4.13)(5.22)
<i>o</i> -Toluidinyll	3350	1965	1885	282	22	60.05	4.87 (59.58)	4.46 (4.64)(4.96)
<i>m</i> -Toluidinyll	3340	1959	1902	282	28	59.50	4.68 (59.58)	4.92 (4.64)(4.96)
3,5-Xylidinyll	3340	1955	1898	296	27	61.20	5.50 (60.81)	4.57 (5.13)(4.72)
3,4-Xylidinyll	3340	1955	1900	296	28	61.88	5.43 (60.81)	4.35 (5.13)(4.72)
2,4-Xylidinyll	3360	1945	1880	296	23	61.4	5.34 (60.81)	4.38 (5.13)(4.72)
<i>m</i> -Bromanilinyll	3340	1960	1900	—	19	43.35	2.68 (44.99)	3.59 (2.90)(4.03)
<i>m</i> -Iodanilinyll	3340	1960	1895	394	22	37.54	2.52 (39.62)	2.59 (2.56)(3.55)
[{CpMn(CO) ₂ } ₂ - HN=C ₆ H ₄ =NH]	3300	1910/1890	1850	—	45	52.53	3.62 (52.43)	6.00 (3.52)(6.11)

^a Die Intensitäten der $\nu(\text{NH})$ - bzw. $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen sind jeweils schwach bzw. stark.

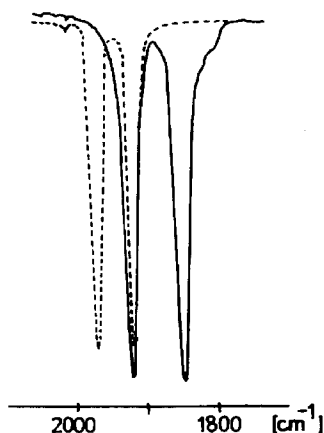


Fig. 3. $\nu(\text{CO})$ -IR-Spektrum von $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(m\text{-Toluidin})]$ in Toluol (—) und nach der Oxidation mit PbO_2 bei -20°C zu $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(m\text{-Toluidinyll})]$ (— —).

flüchtigen Bestandteile im HV bei -20°C und Umkristallisation des blauschwarzen Rückstandes aus Toluol/Hexan bei $0/-78^{\circ}\text{C}$.

Definierte Oxidationsprodukte konnten nicht isoliert werden, wenn der Phenylring des Anilinliganden *o,o'*-substituiert war. Weder mit $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(2,6\text{-Xylidin})]$ noch mit $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(2,4,6\text{-Trimethylanilin})]$ wurde eine Blaufärbung der Lösung beobachtet; bei Einsatz eines grossen Überschusses an Oxidationsmittel trat nur Zersetzung zu CO-freien Produkten ein. Der $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(p\text{-Toluidin})]$ -Komplex ergab zwar eine blaue Verbindung, die jedoch selbst bei -78°C so instabil war, dass bei der Aufarbeitung wiederum nur $\nu(\text{CO})$ -freie Produkte erhalten wurden.

Diese Beobachtungen deuten darauf hin, dass *m*-Substituenten im Phenylring die Oxidation erleichtern und die Produkte stabilisieren. Die spektroskopischen Eigenschaften (Tab. 2) der Aminyl-Komplexe werden von den verschiedenen Phenylsubstituenten jedoch nur geringfügig beeinflusst.

Eine Reinigung der erhaltenen Aminyl-Komplexe war nur durch Umkristallisation möglich, führte jedoch nicht in allen Fällen zu analysenreinen Produkten. Bei Versuchen, die Aminyl-Komplexe chromatographisch in Toluol über SiO_2 oder Al_2O_3 zu reinigen, wurden stets, selbst bei -80°C , Zersetzung und Bildung der entsprechenden Anilin-Komplexe beobachtet. Da sich die einzelnen Aminyl-Komplexe in ihren spektroskopischen Eigenschaften nur geringfügig unterscheiden, wurde auf weitergehende Reinigungsversuche verzichtet und hauptsächlich der leicht in analysenreiner Form zugängliche *m*-Toluidinyl-Komplex $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(m\text{-NHC}_6\text{H}_4\text{-CH}_3)]^+$ untersucht. Die tiefblaue Farbe der Oxidationsprodukte rührt von einer intensiven Absorptionsbande im sichtbaren Bereich her; sie wird z.B. für $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(m\text{-Toluidinyl})]^+$ bei $\lambda_{\text{max}} 670 \text{ nm}$ ($\epsilon_{\text{max}} 34060 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) beobachtet.

Alle blauschwarzen Oxidationsprodukte weisen in ihren KBr-IR-Spektren jeweils noch eine scharfe $\nu(\text{NH})$ -Bande auf (Fig. 4). Dies deutete bereits zu Anfang der Untersuchungen darauf hin, dass sich bei der Oxidation nicht die eigentlich gesuchten Nitren-Komplexe $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{NR}]$ bzw. $[\{\text{CpMn}(\text{CO})_2\}_2\text{NR}]$ gebildet haben konnten, sondern dass von der NH_2 -Gruppe der Anilin-Komplexe nur ein H-Atom oxidativ abgespalten worden war.

Die Schlussfolgerung, dass sich die Aminyl-Komplexe $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{NHR}]^+$ gebildet hatten, wurde durch die Massenspektren gestützt, in denen stets $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{NHR}]^+$ -Ionen auftraten.

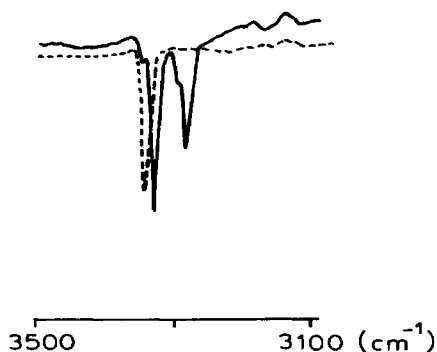
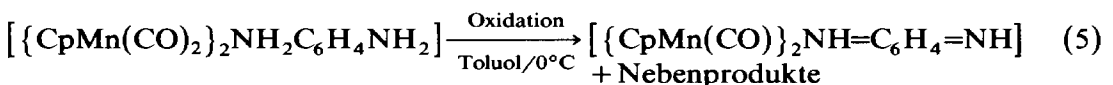


Fig. 4. $\nu(\text{NH})$ -Bereich des IR(KBr)-Spektrums von $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(m\text{-Toluidin})]$ (—) und $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(m\text{-Toluidinyl})]^+$ (---).

[CpMn(CO)₂NHR]^{•-}-Komplexe müssen wegen ihrer ungeraden Elektronenzahl paramagnetisch sein. Dies wurde dadurch bestätigt, dass sich keine ¹H-NMR-, wohl aber ESR-Spektren erhalten liessen. Das ESR-Spektrum von [CpMn(CO)₂(*m*-Toluidinyl)]^{•-} in Aceton bei -30°C (Fig. 5) weist ein Sextett mit einer Kopplungskonstante $a_{ss, Mn}$ 5.0 mT und einem *g*-Faktor $g = 2.0114$ (bezogen auf den Standard 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinoxid [12]) auf. Aus diesen Werten sowie der fehlenden Kopplung zu N- oder H-Kernen lässt sich bereits folgern, dass das ungepaarte Elektron in einem Molekülorbital von überwiegend Metallcharakter lokalisiert ist; MO-Modellrechnungen stützen diese Annahme [9]. Das ungepaarte Elektron der Aminyl-Komplexe wurde schliesslich auch noch durch die Bestimmung des magnetischen Momentes im festen Zustand (Gouy-Waage, 295 ·K) nachgewiesen; [CpMn(CO)₂(*m*-Toluidinyl)]^{•-} besitzt ein magnetisches Moment von $\mu_{eff.}$ 2.2 BM.

Die Aminyl-Komplexe [CpMn(CO)₂NHR]^{•-} könnten prinzipiell auch als "Amid"-Komplexe bezeichnet werden. Gegen eine solche Bezeichnung sprechen jedoch folgende Überlegungen: (i) Die Aminyl-Komplexe werden oxidativ aus den Anilin-Komplexen erhalten; (ii) Wenn der NHR-Ligand formal einfach negativ geladen ist, muss der CpMn(CO)₂-Rest die entgegengesetzte Ladung tragen. CpMn(CO)₂⁺-Verbindungen sind jedoch nicht—nicht einmal als CpMn(CO)₂Cl oder ähnliche Verbindungen—bekannt. (iii) Gegen eine Betrachtung als Mn^{II}-Komplex mit negativ geladenen C₅H₅- und NHR-Liganden spricht die Kopplungskonstante $a_{ss, Mn}$ 5.0 mT, die nur halb so gross ist, wie sie üblicherweise in Mn^{II}-Komplexen, z.B. [Mn(CH₃CN)₆]²⁺ [13], beobachtet wird. (iv) Schliesslich weisen die MO-Berechnungen auf die Ähnlichkeit zwischen den [CpMn(CO)₂NHR]^{•-} und den isoelektronischen Carbenkomplex-Radikalanionen [CpMn(CO)₂CR₂]^{•-} hin, in denen zweifellos nur kovalente Bindungen vorliegen.

Bei der Oxidation des zweikernigen *p*-Phenylendiamin-Komplexes [{CpMn(CO)₂}]₂NH₂C₆H₄NH₂] lässt sich kein Aminyl-Komplex abfangen. Sowohl mit Luft, H₂O₂ wie auch PbO₂ tritt sofort ein Farbumschlag der braunen Lösung nach tiefblau ein und das isolierte blaue Produkt erweist sich als der nach Gl. 5 gebildete,



zweikernige *p*-Benzochinondiimin-Komplex. Im Gegensatz zu den entsprechenden Cr(CO)₅-Verbindungen [1] lässt sich hier der *p*-Benzochinondiimin-Komplex auf oxidativem Wege mühelos in elementaranalytisch reiner Form erhalten. Er fällt nach

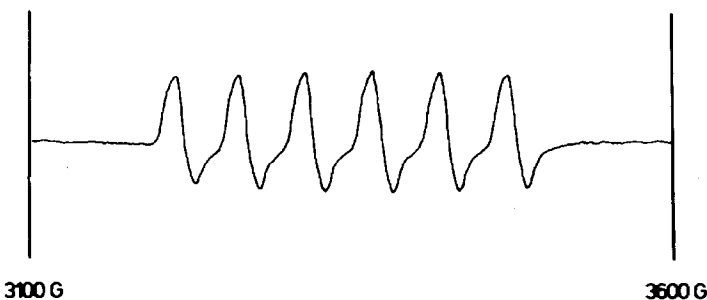


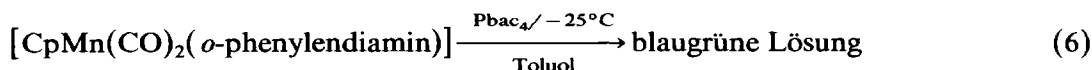
Fig. 5. ESR-Spektrum von [CpMn(CO)₂(*m*-Toluidinyl)]^{•-} in Aceton bei -30°C.

der Aufarbeitung der Reaktionslösung in blauschwarzen Mikrokristallen an, die in THF, Aceton und Toluol nur mässig löslich sind.

Während sich die $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen von Anilin- und entsprechenden Anilinyll-Komplexen deutlich unterscheiden, beobachtet man für die Phenylendiamin- und Benzochinondiimin-Komplexe nur einen geringen Frequenzunterschied (vergl. Tab. 1 und 2), was wieder auf den besonderen Charakter der Aminyl-Komplexe hinweist.

Ausser durch die intensive Farbe (λ_{max} 800 nm, ϵ_{max} 23500 l mol⁻¹ cm⁻¹) lässt sich $[\{\text{CpMn}(\text{CO})_2\}_2\text{NH}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{NH}]$ noch durch sein ¹H-NMR-Spektrum charakterisieren: Neben dem C₆H₄-Multipllett bei 6.8 bzw. dem Cp-Signal bei 4.9 ppm tritt das Signal der NH-Protonen bei 10.8 ppm auf. Seine grosse chemische Verschiebung ist typisch für Protonen an *sp*²-hybridisiertem Stickstoff [3]. In den Massenspektren liessen sich zwar kein Molekülion beobachten, wohl aber Fragmentationen wie z.B. $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{NH}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{NH}]^+$.

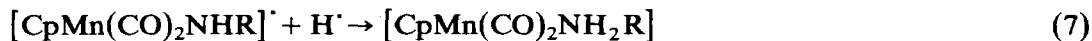
Ein analoger Komplex des *o*-Benzochinondiimins liess sich nicht erhalten. Bei der Umsetzung gemäss Gl. 6 wird zwar auch ein Farbumschlag von orange nach



blaugrün sowie eine Verschiebung der $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen von 1920 und 1845 cm⁻¹ nach 1945 und 1895 cm⁻¹ beobachtet, die eindeutig auf eine Oxidation des *o*-Phenylendiamin-Komplexes hinweisen, das gebildete Produkt war wegen seiner Zersetzlichkeit jedoch nicht isolierbar. Bei der Aufarbeitung wurden neben dem Ausgangskomplex nur Zersetzungsprodukte erhalten. Es konnte daher bislang nicht entschieden werden, ob sich gemäss Gl. 6 oxidativ ein $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(o\text{-phenylendiaminyl})]^-$ oder ein $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(o\text{-benzochinondiimin})]$ -Komplex bildet. Auch der letztere Komplex dürfte sehr instabil sein; *o*-Benzochinondiimin ist in freiem Zustand nicht existent und bisher nur in einigen Komplexen als Chelatligand, wie z.B. in $[\text{Ru}(\text{bipy})\{o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NH})_2\}_2][\text{PF}_6]$ [14] und $[\text{Fe}(\text{CN})_4\{o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NH})_2\}][\text{ClO}_4]$ [15] nachgewiesen worden.

2.3. Reaktionen der Aminyl-Komplexe

Nicht zuletzt die hohe chemische Reaktivität der $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{NHR}]^+$ -Komplexe spricht für ihre Bezeichnung als Aminyl-Komplexe. Ihre dominierende Reaktion ist die Wiederanlagerung eines H-Atoms unter Rückbildung des entsprechenden Anilin-Komplexes gemäss Gl. 7:

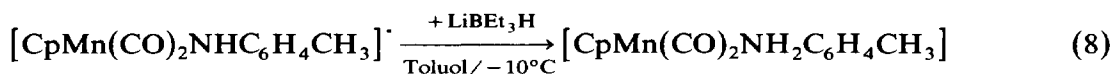


Dieses H-Atom kann offensichtlich aus den meisten Lösungsmitteln abstrahiert werden. Es wird daher verständlich, warum die Isolierung der reinen Aminyl-Komplexe aus Toluol, nicht aber aus THF möglich ist, das über aktivierte CH-Verbindungen verfügt. Wenn die Oxidation der Anilin-Komplexe gemäss Gl. 4 statt in Toluol in THF durchgeführt wird, lässt sich IR-spektroskopisch im $\nu(\text{CO})$ -Bereich des Lösungsspektrums zwar das gleiche Bandenmuster beobachten, nach Abkondensation des THF ist die Farbe der erhaltenen Produkte jedoch deutlich heller; IR-spektroskopisch lassen sich in diesen Produkten neben dem Aminyl- auch der Anilin-Komplex sowie grössere Mengen $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ identifizieren.

Die Rückbildung der Anilin- aus den Aminyl-Komplexen ist selbst in Toluol zu beobachten, sie verläuft darin aber relativ langsam, so dass man im ursprünglich reinen Aminylkomplex bei -20°C erst nach etwa 10 h wieder den Anilin-Komplex anhand seiner $\nu(\text{CO})$ - bzw. $\nu(\text{NH})$ -Absorptionen nachweisen kann (vergl. dazu Fig. 2, 3 u. 4).

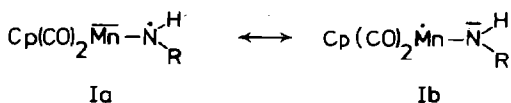
Viel rascher erfolgt diese Reaktion, wie bereits erwähnt, in Lösungsmitteln mit aktivierten CH-Bindungen. Wenn man z.B. reines $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(m\text{-Toluidinyl})]^+$ in THF- d_8 oder Aceton- d_6 löst, lässt sich von diesen Lösungen zunächst kein aufgelöstes $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erhalten. Nach etwa 1 h bei 38°C beginnen jedoch Resonanzsignale zu erscheinen, die unter anderem $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ sowie $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(m\text{-Toluidin})]$ zuzuordnen sind. Die Farbe der ursprünglich tiefblauen Lösung ist dabei nach braun-grün umgeschlagen.

Die Umwandlung des Toluidinyl- in den Toluidin-Komplex ist auch gezielt durch Reduktion nach Gl. 8 möglich:



Bei Zugabe einer Hexan-Lösung von LiEt_3H schlägt die Farbe der Toluol-Lösung sofort von blau nach braun um; der gebildete Toluidin-Komplex kann anschliessend IR- sowie massenspektrometrisch identifiziert werden.

Die leichte Rückbildung der Anilin-Komplexe lässt sich am ehesten mit der Lokalisierung des ungepaarten Elektrons am N-Atom des Aminyl-Komplexes erklären. Andererseits legen die ESR-Spektren wie auch MO-Berechnungen die vorwiegende Lokalisierung des ungepaarten Elektrons am Metallzentrum nahe, so dass gemäss der mesomeren Grenzstruktur Ib das N-Atom ein freies Elektronenpaar



aufweist. Dieses freie Elektronenpaar sollte zur Koordination an Lewis-Säuren befähigt sein.

Hinweise auf eine solche Koordinationsmöglichkeit wurden aus den Massenspektren des Toluidinyl-Komplexes $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(m\text{-NHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)]^+$ erhalten. Neben dem M^+ -Ion lassen sich darin Ionen beobachten, die auf die Existenz des zweikernigen Toluidinyl-Komplexes $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}-(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)-\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}]^+$ wie auch Tolylnitren-Komplexes $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}-(\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)-\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ hinweisen. Bei den Versuchen, solche Verbindungen durch Umsetzung von $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(m\text{-NHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)]^+$ mit $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{THF}$ oder auch anderen Lewis-Säuren wie BF_3 oder BH_3 in Substanz zu erhalten, wurden visuell und IR-spektroskopisch rasche Reaktionen zu neuen $\text{CpMn}(\text{CO})_2$ -Spezies beobachtet. Die Aufarbeitung der Reaktionslösungen lieferte als charakterisierbare Verbindungen bisher jedoch nur die Ausgangsverbindungen oder $\text{CpMn}(\text{CO})_3$.

3. Experimenteller Teil

3.1. Allgemeines

Alle Reaktionen wurden unter Stickstoff in absolutierten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Aufnahme der Spektren erfolgte mit folgenden Geräten: Zeiss

IR-Spektralphotometer IMR 16, JEOL JNM-PMX-60-¹H-NMR-Spektrometer, JEOL PES-ES-ESR-Spektrometer, Varian MAT 212 Massenspektrometer, Beckman DK-2A-Spektrophotometer. Als Bestrahlungsquelle diente ein Hg-Hochdruck-Brenner der Fa. Original Quarzlampen GmbH, Hanau; die magnetischen Messungen wurden mit einem Forschungsmagnet B-E10C8 der Fa. Bruker Physik durchgeführt. Die Amine bzw. Aniline wurden von der Fa. Merck, Darmstadt bezogen.

3.2. Darstellung der $CpMn(CO)_2NH_2R$ -Komplexe

10 g (49 mmol) $CpMn(CO)_3$ in 700 ml THF werden unter IR-spektroskopischer Kontrolle bis zur möglichst vollständigen Umsetzung zu $CpMn(CO)_2THF$ bestrahlt. Jeweils 14 mmol $CpMn(CO)_2THF$ in 150 ml THF werden mit der equimolaren Menge Amin versetzt. Nach Abkondensation aller flüchtigen Bestandteile im HV wird der Rückstand in 20 ml THF aufgenommen, filtriert und mit 50 ml Hexan überschichtet. Die bei $-78^\circ C$ auskristallisierenden orangen bis rotbraunen Komplexe werden abfiltriert, mit Hexan mehrmals gewaschen und 8 h im HV getrocknet. Daten siehe Tab. 1.

3.3. Darstellung von $[\{ CpMn(CO)_2 \}_2(p-NH_2C_6H_4NH_2)]$

14 mmol $CpMn(CO)_2THF$ in 150 ml THF werden mit 1 g (0.97 mmol) *p*-Phenylendiamin versetzt. Die Reaktionslösung wird auf 20 ml eingeeengt, über Filterflocken filtriert und mit 50 ml Hexan überschichtet. Die bei $-78^\circ C$ auskristallisierenden orangebraunen Mikrokristalle werden abfiltriert, mit Hexan mehrmals gewaschen und 8 h im HV getrocknet. Daten siehe Tab. 1.

3.4. Darstellung der $[CpMn(CO)_2NHR]^+$ -Komplexe

Jeweils 1 g (ca. 3.5 mmol) des Anilin-Komplexes wird in 50 ml Toluol bei $-20^\circ C$ mit dem 10-fachen Überschuss (\approx ca. 4 ml) 30%-iger H_2O_2 versetzt. Die zunächst orange Lösung färbt sich dabei momentan tiefblau. Ihr Volumen wird auf 10 ml eingeeengt, bei $-20^\circ C$ mit 100 ml Hexan versetzt und filtriert, wobei sämtliche Feststoffe sowie das ausgefrorene Wasser auf der Fritte zurückbleiben. Die Hexan/Toluol-Lösung wird dann erneut auf 25 ml eingeeengt und auf $-78^\circ C$ gekühlt. Im Verlauf von 24 h fallen blauschwarze kristalline Niederschläge aus, die bei $-78^\circ C$ filtriert, mehrmals mit $-78^\circ C$ kaltem Hexan gewaschen und anschließend bei $-20^\circ C$ 8 h im HV getrocknet werden. Die Oxidation kann auch durch 2–3 stündiges Einleiten von Luft in die Toluollösungen der Anilin-Komplexe bzw. mit einem zweifach molaren Überschuss von PbO_2 im Ultraschallbad erzielt werden. Diese letzte Methode hat sich inzwischen am besten bewährt, da kaum Nebenreaktionen auftreten und höhere Ausbeuten zu erzielen sind. Die Aufarbeitung erfolgt dabei wie oben. Daten siehe Tab. 2.

3.5. Darstellung von $[\{ CpMn(CO)_2 \}_2HN=C_6H_4=NH]$

1 g (2.17 mmol) des *p*-Phenylendiamin-Komplexes in 100 ml THF wird bei $0^\circ C$ mit 0.4 ml (4 mmol) 30%-iger H_2O_2 versetzt, wobei sich die Lösung sofort tiefblau färbt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im HV abkondensiert; der Rückstand wird aus THF/Hexan (1/2) bei $20/-78^\circ C$ umkristallisiert. Die ausfallenden Kristalle werden abfiltriert, mehrmals mit Hexan gewaschen und anschließend bei $0^\circ C$ 5 h im HV getrocknet. Daten siehe Tab. 2.

3.6. Umsetzung von $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(m\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)]$ mit $\text{Na}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$

100 mg (0.35 mmol) $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(m\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)]$ in 20 ml Toluol werden bei -20°C mit 256 mg (1.4 mmol) $\text{Na}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ in fester Form versetzt. Die Farbe der Lösung schlägt dabei von orange nach tiefrot um. Bei der Aufarbeitung wurde nur der Ausgangskomplex vermischt mit etwas Toluidinyl-Komplex erhalten.

3.7. Umsetzung von $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{NHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3]^+$ mit LiBEt_3H

100 mg (0.35 mmol) *m*-Toluidinyl-Komplex werden in 20 ml Toluol bei -10°C mit 1 ml (0.42 mmol) einer Hexan-Lösung von LiBEt_3H versetzt. Die flüchtigen Bestandteile werden im HV abkondensiert; der braune Rückstand wurde IR- und massenspektroskopisch als $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(m\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)]$ identifiziert.

Dank

Diese Untersuchungen wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemischen Industrie – sowie durch eine Spende der Dr. Otto Röhm-Gedächtnisstiftung unterstützt, wofür wir auch an dieser Stelle herzlich danken möchten.

Literatur

- 1 D. Sellmann und J. Müller, *J. Organomet. Chem.*, 277 (1984) 379.
- 2 B.C. Saunders in G.L. Eichhorn (Hrsg.), *Peroxidases and Catalases*, Inorganic Biochemistry, Elsevier, Amsterdam 1973, S. 988.
- 3 W.C. Danen und F.A. Neugebauer, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 823; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 14 (1975) 783.
- 4 W. Weiss, Dissertation Technische Universität München, 1977.
- 5 D. Sellmann, *J. Organomet. Chem.*, 44 (1972) C46.
- 6 G. Huttner, H.D. Müller, A. Frank und H. Lorenz, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 714; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 14 (1975) 705.
- 7 J. von Seyerl, B. Sigwarth, H.G. Schmid, G. Mohr, A. Frank, M. Marsili und G. Huttner, *Chem. Ber.*, 44 (1981) 1392.
- 8 J. von Seyerl und G. Huttner, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 911; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 17 (1978) 843.
- 9 D. Sellmann, J. Müller und P. Hofmann, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 708; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 691.
- 10 W. Strohmeier, J.F. Guttenberger und H. Hellmann, *Z. Naturforsch. B*, 19 (1964) 353.
- 11 B. Chiswell und E.J. O'Reilly, *Inorg. Chim. Acta*, (1973) 707.
- 12 J.E. Wertz und J.R. Bolton, *Electron Spin Resonance*, Mc Graw Hill, New York, 1972, S. 465.
- 13 B.A. Goodman und J.B. Raynor, *Adv. Inorg. Chem., Radiochem.*, 13 (1970) 136.
- 14 P. Belsler, A. Zelewesky und M. Zehnder, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 3098.
- 15 G.C. Christoph und V.L. Goedken, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 3869.