

Aus  $[C_6H_6Mn(CO)_3]^+$  gelang G. Wilkinson erstmals durch Einwirkung von Lithiummalanat die Darstellung von diamagnetischem, gelbem, sublimierbarem  $C_6H_6Mn(CO)_3$ <sup>157)</sup>. Durch Umsetzung von  $C_6H_8Fe(CO)_3$  mit Tritylfluoroborat<sup>158)</sup> glückte die Abspaltung eines Hydrid-Ions unter Bildung von  $[C_6H_7Fe(CO)_3]^+$ <sup>159), 160)</sup>, das als Tetrafluoroborat isoliert werden konnte. Schließlich wurde die früher als  $(C_6H_8)_2Mo(CO)_2$  aufgefaßte Verbindung<sup>161), 162)</sup> inzwischen aus IR- und NMR-Spektren<sup>163)</sup> als  $C_8H_9MoC_6H_7(CO)_2$  erkannt, d. h. als  $\pi$ -Cyclohexenyl- $\pi$ -cyclohexadienyl-molybdän-dicarbonyl.

- <sup>157)</sup> G. Winkhaus u. G. Wilkinson, Proc. chem. Soc. [London] 1960, 311.
- <sup>158)</sup> H. J. Dauben jr. u. L. R. Honnen, J. Amer. chem. Soc. 80, 5570 [1958].
- <sup>159)</sup> E. O. Fischer u. R. D. Fischer, Angew. Chem. 72, 919 [1960].
- <sup>160)</sup> H. J. Dauben jr. u. D. J. Bertelli, J. Amer. chem. Soc. 83, 497 [1961].
- <sup>161)</sup> E. O. Fischer u. W. Fröhlich, Z. Naturforsch. 15b, 266 [1960].
- <sup>162)</sup> E. O. Fischer u. M. Herberhold, unveröffentl.
- <sup>163)</sup> H. P. Fritz, H. Keller u. E. O. Fischer, Naturwissenschaften, im Druck.

An dieser Stelle gilt unser besonderer Dank Dr. W. Hafner und Priv.-Doz. Dr. E. Ruch für viele wertvolle Diskussionen und Anregungen. Ebenso sei den Dr. O. Beckert, R. Böttcher, H. Essler, W. Fröhlich, H. P. Kögl, N. Kriebitzsch, J. R. Müller, J. P. Mortensen, K. Öfle, K. Pleske, F. Scherer, S. Schreiner, H. O. Stahl, E. Weiss, A. Wirzmüller, W. Zapf, Frau Dr. D. Seus und Frau Dr. U. Zahn, jerner dem Dipl.-Chem. K. Fichtel, R. D. Fischer, H. Fürstenberg, H. Keller, R. Schneider, W. Semmler, Frl. H. Speiser, cand. chem. H. Brunner und M. Herberhold im eigenen Arbeitskreis für ihre ideenreiche, aufopfernde und begeisterte Mitarbeit herzlichst gedankt. Sie alle trugen zum Ausbau des Gebietes in den Jahren 1965–1961 entscheidend bei. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft, der Fonds der Chemischen Industrie, das Bundesministerium für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft, die Firmen Badische Anilin- & Soda-Fabrik A. G., European Research Associates und Hercules Powder Company unterstützten uns mit wertvollen Beihilfen. Die Dr.-Karl-Merck-Stiftung und die Hermann-Schlosser-Stiftung, die Henkel & Cie. GmbH, die Wacker Chemie GmbH, die Süddeutschen Kalkstickstoffwerke A.G. und die Chemische Fabrik Kalk GmbH gewährten großzügige Mitarbeiterstipendien. Vor allem aber sind wir auch Prof. Dr. Dr. h. c. W. Hieber und für die Zeit seit 1957 Prof. Dr. Dr. h. c. E. Wiberg für ihre Förderung unserer Arbeiten an ihren Instituten zu tiefem, bleibendem Dank verpflichtet.

Eingegangen am 4. April 1961 [A 139]

## Neuere Anschauungen über Reaktionsweisen der Metallcarbonyle, insbesondere des Mangancarbonyls

Von Prof. Dr. W. HIEBER\*), Dr. W. BECK und Dr. G. ZEITLER

Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule München

Mit der Existenz von Dimangan-enneacarbonylhydrid  $Mn_2H_2(CO)_9$  wird erstmals ein zweikerniges Hydrogencarbonyl eines Elements ungerader Ordnungszahl festgestellt. Die Reaktionsweisen des Mangancarbonyls mit verschiedenartigen Aminen werden untersucht. Darüber hinaus wird das Verhalten der Carbonyle der 3d-Metalle gegenüber charakteristischen Lewis-Basen mit unterschiedlicher Tendenz zur Ausbildung von Metall-Ligand-Doppelbindungsstrukturen diskutiert.

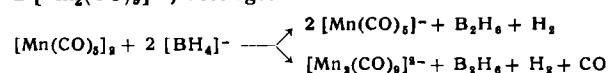
### A. Dimangan-enneacarbonylhydrid, $Mn_2H_2(CO)_9$

Vor kurzem wurde in einer zusammenfassenden Abhandlung über „Anionische Kohlenoxydkomplexe“<sup>1)</sup> abschließend über das reaktive Verhalten der Carbonylmetallate, speziell die Entstehung nichtionogener Derivate, berichtet. Besonders charakteristisch sind in dieser Hinsicht die Bildungsweisen der Carbonylwasserstoffe<sup>2)</sup>. Nach den bisherigen Untersuchungen dieser Verbindungsklasse<sup>3)</sup> sind mehrkernige Hydride nur von den carbonylbildenden Metallen gerader Ordnungszahl (Cr, Fe, Ni) bekannt; von ihnen leiten sich dementsprechend auch eine ganze Reihe ein- und mehrkerniger Carbonylmetallat-Anionen ab. Sie entstehen besonders leicht durch Reduktion von Metallcarbonylen durch Metall oder Metallamalgam. Mit Natrium als Reduktionsmittel wird häufig primär das einkernige, farblose Carbonylmetallat erhalten, während speziell die Reaktion mit Natriumtetrahydridoborat  $Na[BH_4]$  leicht zu den im allgemeinen tiefer farbigen, mehrkernigen Carbonylmetallaten führt<sup>4)</sup>.

Neuerdings wurde beobachtet, daß bei der Reaktion des Mangancarbonyls mit Magnesiumamalgam ein rotes Salz entsteht (wogegen die Kobaltverbindung  $Mg[Co(CO)_4]_2$  farblos ist). Wenn auch dem Magnesiumsalz auf Grund der Analyse die Formel  $Mg[Mn(CO)_6]$  zukommt, so ist doch die Farbe der Verbindung wohl durch Spuren gleichzeitig gebildeter, wenigstens zweikerniger Carbonylmanganat-Anionen zu erklären. Am Rheniumcarbonyl

wurden schon früher<sup>5)</sup> ähnliche Beobachtungen gemacht und ebenso interpretiert. Auch weisen die IR-Spektren verschiedener Carbonylmanganat-Salze im Bereich der C–O-Valenzschwingungen einen komplexen Satz von Absorptionsbanden auf; beim Vorkommen von reinem Pentacarbonylmanganat(–I) sollten indessen nur zwei ( $D_{3h}$ -Symmetrie) oder drei ( $C_{4v}$ ) C–O-Valenzfrequenzen auftreten.

Wie bei der Reduktion von Chromcarbonyl mit  $NaBH_4$ <sup>6)</sup> reagiert nun auch Mangancarbonyl unter Bildung eines zweikernigen Carbonylmanganats. Es entsteht ein rotes Produkt, das als ein Gemisch aus ein- und zweikernigem Carbonylmanganat identifiziert werden kann, wobei das  $[Mn(CO)_5]^-$  stets im Überschuß, etwa 3  $[Mn(CO)_5]^-$ : 2  $[Mn_2(CO)_9]^{2-}$ , vorliegt:



Die Besonderheit der Reduktionswirkung unter teilweiser CO-Entbindung kann auf die schwächere Reduktionskraft des  $[BH_4]^-$  im Vergleich mit Alkaliamalgam wie auch auf die Anwesenheit des primär entstehenden  $\{BH_3\}$  als stark elektrophiles Agens, zurückgeführt werden.

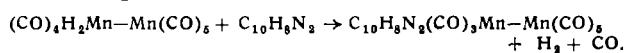
Da eine Trennung der beiden Salze nicht gelang, lag es nahe, sie durch Ansäuern in die Wasserstoff-Verbindungen überzuführen. Für die beiden Hydride  $MnH(CO)_5$  und  $Mn_2H_2(CO)_9$  konnte nämlich ein deutlicher Unterschied in ihrer Flüchtigkeit erwartet werden. Tatsächlich läßt sich eine dunkelrote, kristalline, sublimierbare Substanz isolieren, der auf Grund der Analyse, speziell auch der Wasserstoff-Bestimmung durch thermische Zersetzung, die Bruttformel  $Mn_2H_2(CO)_9$  zukommt.

\* Zugleich 116. Experimentalabhandlung über Metallcarbonyle. 115. Mitteil.: Z. Naturforsch. 16b [1961], im Druck.

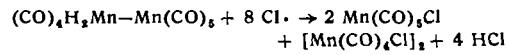
<sup>1)</sup> W. Hieber, W. Beck u. G. Braun, Angew. Chem. 72, 795 [1960].  
<sup>2)</sup> W. Hieber u. G. Wagner, Z. Naturforsch. 12b, 478 [1957]; 13b, 339 [1958]; W. Hieber, H. Vetter u. H. Schulter, Z. anorg. allg. Chem. 272, 145 [1933]; 232, 17, 29 [1937]; Z. Elektrochem. 40, 158 [1934]; W. Hieber u. G. Braun, Z. Naturforsch. 14b, 132 [1959].  
<sup>3)</sup> Zusammenfassende Darstellung: M. L. H. Green, Angew. Chem. 72, 719 [1960].  
<sup>4)</sup> H. Behrens u. W. Haag, Chem. Ber. 94, 312, 320 [1961].

<sup>5)</sup> W. Hieber, G. Braun u. W. Beck, Z. Naturforsch. 14b, 132 [1959]; Z. anorg. allg. Chem. 308, 23 [1961].

Näheren Aufschluß über die Struktur dieses zweikernigen Hydrids erhält man durch Umsetzung mit  $\alpha,\alpha'$ -Dipyridyl, wobei unter Gasentwicklung eine lichtempfindliche Verbindung entsteht:



Dies spricht für das Vorliegen einer noch unveränderten  $\text{Mn}(\text{CO})_5$ -Gruppe im Hydridmolekül. Auch die durch Bestrahlung mit UV-Licht in halogenhaltigen Lösungsmitteln wie Tetrachlorkohlenstoff oder Chloroform eintretende Chlorierung bestätigt diese Auffassung: Es entstehen neben einander die chlorhaltigen Verbindungen  $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}$  und  $[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{Cl}]_2$ . Danach reagiert das durch die Bestrahlung intermediär entstehende Radikal  $\text{Cl}\cdot$  mit dem Hydrid etwa nach

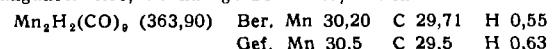


Beim Bestrahlen in Aceton- oder Benzol-Lösung mit UV-Licht konnte keinerlei Zersetzung beobachtet werden.

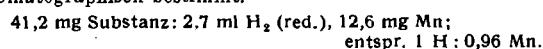
#### Arbeitsvorschrift

Etwas 0,6 g subl. Mangancarbonyl werden in 100 ml abs. Tetrahydrofuran gelöst und mit 120 mg  $\text{NaBH}_4$  versetzt. Unter heftiger Gasentwicklung wird die anfänglich gelbe Lösung tiefrot. Nach 2 h wird abfiltriert, das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und schließlich im Hochvakuum getrocknet. Es hinterbleibt ein rotbraunes, pyrophores Pulver.

200 mg des Gemisches der Natrium-carbonylmanganate werden unter Kühnen mit konz. Phosphorsäure versetzt und das entstehende Hydrid  $\text{MnH}(\text{CO})_5$  in einer vorgelegten Falle kondensiert. Gleichzeitig scheidet sich ein rotes Öl ab, das sich mit Äther oder Petroläther ausschütteln läßt. Nach dem Trocknen und Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum hinterbleibt eine rote Substanz, die in allen organischen Lösungsmitteln gut löslich ist und im Hochvakuum bei 70 bis 80 °C (unter teilweiser Zersetzung in manganreichere, CO-haltige Produkte) sublimiert.



Zur thermischen Zersetzung wird das Hydrid in einem evakuerten Einschmelzrohr ca. 48 h auf 200 °C erhitzt und das gebildete Gas – nach Abtrennung des Kohlenoxyds durch Adsorption an mit flüssiger Luft gekühltem Silikagel – volumetrisch sowie gaschromatographisch bestimmt.



#### B. Verhalten des Manganpentacarbonyls gegenüber Stickstoff-Basen

Die Reaktion des Mangancarbonyls mit Pyridin<sup>6a)</sup> verläuft im Sinne einer Valenzdisproportionierung des Carbonylmetalls; es handelt sich um eine „Basenreaktion“, wie sie schon früher bei Reaktionen des Kobaltcarbonyls mit Stickstoff-Basen festgestellt wurde<sup>7)</sup>. Während jedoch diese Reaktionen mit Kobaltcarbonyl außerordentlich leicht eintreten, reagiert Mangancarbonyl mit Pyridin erst unter wesentlich schärferen Bedingungen. Die sehr stabilen Carbonyle der Chromgruppe hingegen gehen mit Lewis-Basen nur Substitutionsreaktionen ein. Somit kommt dem Mangancarbonyl eine Mittelstellung zu und das Verhalten gegenüber weiteren Stickstoff-Basen war daher von besonderem Interesse.

##### 1. Umsetzungen mit Lewis-Basen ohne oder mit geringen $\pi$ -Elektronen-Acceptoreigenschaften

Manganpentacarbonyl wurde mit  $\gamma$ -Picolin, Diäthanolamin, Morphin, Diäthylentriamin, Äthylendiamin, Piperidin und Butylamin umgesetzt. Dabei wurde mit zunehmender Basizität des Komplexliganden ein Absinken

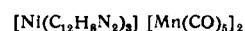
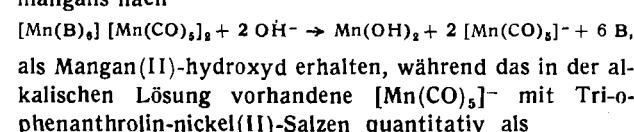
<sup>6a)</sup> W. Hieber u. W. Schropp jr., Z. Naturforsch. 15b, 271 [1960].

<sup>6b)</sup> Auch die o-Phenanthrolin-Verbindung der Summenformel  $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{o-phen}$  erwies sich nach neueren Untersuchungen als diamagnetisch und ist somit dimer gebaut. Der früher festgestellte Paramagnetismus<sup>8b)</sup> ist auf die Anwesenheit von paramagnetischen Basenreaktionsprodukten zurückzuführen.

<sup>7)</sup> W. Hieber, J. Sedlmeier, W. Abeck u. R. Wiesboeck, Chem. Ber. 86, 700 [1953]; 87, 25 [1954]; 91, 1146, 1156 [1958].

der notwendigen Reaktionstemperatur und eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet. Schwächere Basen als Pyridin, wie o-Phenyldiamin oder Anilin, reagieren mit Mangancarbonyl nur unter Substitution, wobei 1 Mol  $\text{CO}/\text{Mn}$  durch den Liganden ersetzt wird. Die Valenzdisproportionierung des Carbonylmetalls ist also abhängig von der Basizität des Komplexliganden. Dies wurde schon früher von Sternberg<sup>8)</sup> auf Grund von Leitfähigkeitsmessungen in Systemen Eisenpentacarbonyl-Amine angenommen.

Die Basizität der Komplexliganden, Reaktionstemperatur und resultierender Formeltyp sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Diäthanolamin, Äthylendiamin und Diäthylentriamin fungieren als mehrzählige Liganden<sup>7)</sup>. Der salzartige Bau wird durch Leitfähigkeitsmessungen in abs. Aceton bestätigt. Die ionogene Struktur konnte ferner durch Fällungsreaktionen sichergestellt werden. Mit wäßrig-methanolischer Kalilauge wird genau  $\frac{1}{3}$  des Gesamt-mangans nach

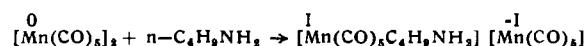


gefällt werden kann.

Base	pK <sub>B</sub>	Reaktions-temp. [°C]	Verbindungstyp
o-Phenyldiamin	9,5	120	0
Anilin .....	9,4	120	$\text{Mn}(\text{CO})_4\text{B}$
Pyridin .....	8,8	120	
$\gamma$ -Picolin .....	8,0	80	
Diäthanolamin ...	6	80	
Morpholin .....	5,3	50	II -I
Äthylendiamin ...	4,0	20	$[\text{Mn}(\text{B})_6] \quad [\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$
Diäthylentriamin .	4	20	
Piperidin .....	2,8	20	I -I
n-Butylamin ....	3,4	20	$[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{B}] \quad [\text{Mn}(\text{CO})_5]$

Tabelle 1. Verhalten von  $\text{Mn}_2\text{H}_2(\text{CO})_{10}$  gegenüber Stickstoff-Basen

Besondere Beachtung verdient die Umsetzung des Mangancarbonyls mit n-Butylamin. Ohne CO-Entbindung konnte bei gewöhnlicher Temperatur sofort nach dem Auflösen des Carbonyls im Amin Carbonylmanganat(-I) nachgewiesen werden. Nach dem völligen Abziehen des Butylamins im Vakuum hinterbleibt nur das eingesetzte Mangancarbonyl; eine zunächst vermutete Formylierung des Butylamins trat somit nicht ein. Eindeutigen Aufschluß über den Reaktionsverlauf lieferte erst das IR-Spektrum (s. Abschn. D) und die quantitative Untersuchung der Reaktion. Das gebildete Pentacarbonylmanganat-Anion kann quantitativ mit  $[\text{Ni}(\text{o-phen})_3]^{2+}$  gefällt werden, und zwar treten, wie analytisch festgestellt wurde, kationisches und anionisches Mangan in äquivalenten Mengen auf. Demnach ist folgender Reaktionsverlauf anzunehmen:



Versuche, das Kation  $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^+$  durch großvolumige Anionen wie Reineckeat zu fällen, blieben bisher erfolglos.

#### Arbeitsvorschriften

Die Verbindungen  $[\text{Mn}(\text{B})_6] \quad [\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$  werden durch Umsetzung von ca. 2 g Mangancarbonyl und der äquivalenten Menge des Amins dargestellt<sup>9)</sup>. Als Lösungsmittel wird im allgemeinen p-Xylol verwendet. Die Reaktion beginnt bei der in Tabelle 1 angegebenen Reaktionstemperatur unter heftiger Gasentwicklung

<sup>8)</sup> H. W. Sternberg, R. A. Friedel, S. L. Shufler u. I. Wender, J. Amer. chem. Soc. 77, 2675 [1955].

<sup>9)</sup> Ausführliche Beschreibung der Versuche nebst Analysenangaben vgl. G. Zeitler, Dissert., T. H. München 1961.

und ist nach 3 bis 4 h beendet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels hinterbleibt ein rotes, zunächst zähflüssiges Öl, das durch mehrmaliges Digerieren mit absolutem Petroläther zur Kristallisation gebracht werden kann. Zur Reinigung werden die Substanzen in wenig Aceton gelöst und durch Zugabe von Petroläther wieder ausgesetzt. — Die gelben, gut kristallisierten Verbindungen sind extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Sie lösen sich gut in Aceton und Methanol; in Benzol und Petroläther sind sie unlöslich.

Reaktion des  $Mn_2(CO)_{10}$  mit n-Butylamin. Sublimiertes Mangancarbonyl löst sich in absolutem n-Butylamin bei Zimmertemperatur sofort gelb und ohne Gasentwicklung auf. Beim Ansäuern mit verd. Mineralsäuren wird  $MnH(CO)_5$  frei. Die Lösungen zeigen elektrische Leitfähigkeit, die über mehrere Stunden konstant bleibt.

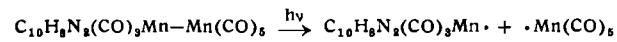
Quantitative Untersuchung: 362,4 mg (0,93 mMol) sublimiertes Mangancarbonyl wurden in 5 ml n-Butylamin gelöst. Sofort nach dem Auflösen des Carbonyls wurde mit 10 ml 0,1 M  $[Ni(o\text{-}phen)_3]Cl_2$ -Lösung versetzt. Der rotbraune, voluminöse Niederschlag des  $[Ni(o\text{-}phen)_3][Mn(CO)_5]$  wurde abfiltriert (G 4) und reichlich mit  $N_2$ -gesättigtem Wasser gewaschen. Die Mn-Bestimmung ergab 51,2 mg Mn, entspr. 50,1 % des Gesamtangangs; im Filtrat wurden 50,4 mg, entspr. 49,4 % des Gesamtangangs festgestellt.

## 2. Umsetzungen mit Lewis-Basen, die $\pi$ -Elektronen-Acceptoreigenschaften besitzen

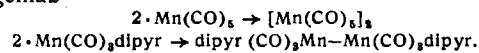
Bei der Reaktion des Mangancarbonyls mit  $\alpha,\alpha'$ -Dipyridyl (dipyr) wurde wie mit o-Phenanthrolin<sup>10a</sup>) in unpolaren Lösungsmitteln unter Substitution von 2 Mol CO eine zweikernige, diamagnetische Verbindung



erhalten. Durch Einstrahlen sichtbaren Lichts wird sie leicht gespalten.



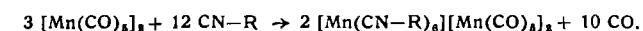
Die intermediär anzunehmenden Radikale dimerisieren sich gemäß



Läßt man die Reaktion von vornherein mit 2 Mol Dipyridyl pro  $Mn_2(CO)_{10}$  in polaren Lösungsmitteln unter Lichteinwirkung ablaufen, so tritt Basenreaktion ein:



Mit p-Anisyl-isotrit reagiert  $Mn_2(CO)_{10}$  erst bei 100 °C unter Gasentwicklung. Es gelang zwar nicht, ein definiertes Reaktionsprodukt zu fassen, da das Isonitril bei dieser Temperatur schon merklich polymerisiert. Nach der CO-Analyse und auf Grund des Nachweises von  $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$  kann jedoch eine Disproportionierung angenommen werden:



### Arbeitsvorschriften

$\alpha,\alpha'$ -Dipyridyl-dimanganoctacarbonyl. Die Verbindung muß infolge ihrer Lichtempfindlichkeit im Dunkeln bzw. bei gedämpftem Licht dargestellt werden. 1,2 g (ca. 3 mMol) sublimiertes Mangancarbonyl und 0,5 g wasserfreies  $\alpha,\alpha'$ -Dipyridyl werden in 50 ml abs. p-Xylool langsam auf 80 °C erwärmt. Zunächst bildet sich eine klare, gelbe Lösung, aus der Kohlenoxyd entweicht; bei 70 °C wird das Reaktionsgemisch unter anhaltender CO-Entwicklung tiefrot. Nach 5 h wird abgekühlt, abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Es hinterbleibt ein schwarzvioletter, kristalliner Rückstand, der mit ca. 200 ml abs. Benzol extrahiert wird. Man engt die tiefrote, benzolische Lösung im Vakuum stark ein und wäscht die anfallenden Kristalle nach dem Abfiltrieren mit wenig kaltem Benzol. Die dunkelrote Verbindung ist mit weinroter Farbe gut löslich in Benzol, Äther, Tetrahydrofuran, Aceton und Alkohol, weniger gut mit blauer Farbe in Petroläther.

Bis-[ $\alpha,\alpha'$ -Dipyridyl-tricarbonylmangan]. Eine Lösung von 0,5 g  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{dipyr}]$  in 50 ml abs. Äther wird mit einer starken Glühlampe im Abstand von 15–20 cm belichtet. Die Photoreaktion verläuft unter langsamer Entfärbung der violetten Lösung und Abscheidung eines schwarzen Niederschlags. Gegen Ende der Zersetzung (ca. 6 h) wird die ätherische Lösung gelb. Nach Öffnen des

Einschlußrohres wird filtriert und der schwarze Rückstand mit Äther gewaschen. Die leicht oxydable Substanz ist unlöslich in Äther, Benzol und Petroläther, wenig löslich in Aceton. Sie ist diamagnetisch und dementsprechend dimer zu formulieren<sup>10b</sup>).

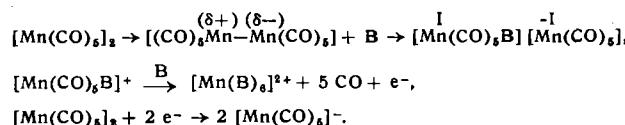
Tris-[ $\alpha,\alpha'$ -Dipyridyl]-mangan(II)-bis-[pentacarbonylmangan(-I)]. Man läßt 0,8 g (2,2 mMol) Mangancarbonyl mit 0,7 g  $\alpha,\alpha'$ -Dipyridyl in Alkohol unter Bestrahlen mit einer starken Glühlampe reagieren. Unter lebhafter Gasentwicklung wird die Lösung tiefviolettt. Gegen Ende der Reaktion (ca. 12 h) fallen beim Abkühlen der jetzt roten Lösung hellrote Kristalle aus, die in Aceton und Methanol gut löslich, in Äther und Benzol aber unlöslich sind. Zur Reinigung kann aus Alkohol umkristallisiert werden. Die Verbindung ist paramagnetisch und zeigt das für das Kation  $[\text{Mn}(\text{dipyr})_3]^{2+}$  zu erwartende Moment von  $\mu = 6,27 \text{ B.M.}$ , entspr. 5 ungepaarten Elektronen.

Sämtliche Versuche müssen unter peinlichstem Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit in Stickstoffatmosphäre ausgeführt werden. Als Reaktionsgefäß dienten im allgemeinen Schlenk-Rohre und zur Vermeidung des Entweichens von Gasen Einschmelzrohre. Lösungsmittel müssen absolutiert und mit Stickstoff gesättigt sein.

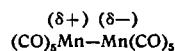
## C. Zur Theorie der Reaktionsweisen von Metallcarbynylen

### 1. Reaktion mit Basen, die keine Metall-Ligand-Doppelbindungsstruktur ausbilden können

Der Verlauf der Umsetzung mit Aminen läßt sich folgendermaßen formulieren:

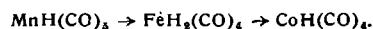


Über einen Übergangszustand entsprechend



kann die Reaktion schließlich in Richtung auf die Grenzanzordnungen, die Ionen, ablaufen (Kryptoionen-Reaktion). Durch Addition von 1 Mol der nucleophilen Lewis-Base an das vorgebildete Mangan(I)-Kation wird das Metallhexakoordiniert und erhält damit Edelgaskonfiguration, wodurch sein Energieinhalt erniedrigt und eine gewisse Stabilität erreicht wird. Diese Stufe konnte im Falle der Reaktion mit Butylamin nachgewiesen werden. Bei schwächeren Donatoren, bei denen das freie Elektronenpaar nicht mehr in dem Maße vom Mangan und damit auch von den CO-Gruppen beansprucht werden kann, tritt erst eine Stabilisierung unter Eliminierung des Kohlenoxyds bei gleichzeitiger Oxydation von  $\text{Mn}^+$  zu  $\text{Mn}^{2+}$  und Reduktion äquivalenter Mengen  $\text{Mn}^0$  zu  $\text{Mn}^-$  ein.

Allgemein läßt sich feststellen, daß die Tendenz zur Bildung von Carbonylmetallat-Anionen bei der Reaktion der Carbyne der 3d-Elemente mit Lewis-Basen in Richtung Chrom → Mangan → Eisen → Kobalt → Nickel zunimmt. Parallel damit verläuft die Erhöhung der Elektronegativität dieser Zentralatome, sowie der Säurestärke der Carbonylwasserstoffe<sup>10c</sup>:



Im gleichen Sinne erklärt sich auch die Abnahme der Stabilität von Organocarbonylen. Während man viele und zudem recht stabile Mangan-Verbindungen  $\text{RMn}(\text{CO})_5$  kennt<sup>11</sup>), existieren von Eisen und Kobalt nach den bisherigen Untersuchungen nur stabile Typen mit stark elektronegativen Resten wie  $-\text{C}_2\text{F}_5$  oder  $-\text{CF}_3$ <sup>12</sup>).

<sup>10a)</sup> W. Hieber u. G. Wagner, Z. Naturforsch. 13b, 339 [1958].

<sup>11)</sup> W. Beck, W. Hieber u. H. Tengler, Chem. Ber. 94, 862 [1961] und die dort zit. Literatur.

<sup>12)</sup> R. B. King, P. M. Treichel u. F. G. A. Stone, Proc. chem. Soc. [London] 1961, 69; W. Hieber, W. Beck u. E. Lindner, Z. Naturforsch. 16b, [1961], im Druck.

## 2. Spezielle Verhältnisse bei Reaktionen mit starken Komplexliganden

Es handelt sich bei starken Komplexliganden durchwegs um solche *Lewis*-Basen, die wie Triphenylphosphin, Iso-nitrile, o-Phenanthrolin oder  $\alpha,\alpha'$ -Dipyridyl mehr oder weniger zur Ausbildung einer Doppelbindungsstruktur, einer  $d_{\pi}-d_{\pi}$ - oder  $d_{\pi}-p_{\pi}$ -Bindung vom Metall zum Liganden befähigt sind. Diese Liganden sind in ihrem Bindungsmechanismus mehr dem CO ähnlich und neigen vorzugsweise zu Substitution. Als vorzügliches Agens zur Beurteilung des jeweiligen Reaktionstyps mit diesen verschiedenen Komplexliganden hat sich  $Hg[Co(CO)_4]_2$ <sup>13)</sup> erwiesen.

Bei der Reaktion von Mangancarbonyl mit  $\alpha,\alpha'$ -Dipyridyl in unpolaren Lösungsmitteln muß durch den Eintritt des Dipyridyls eine schwache Polarisierung eintreten im

(8+) (8-)

Sinne von  $[dipyr(CO)_3Mn-Mn(CO)_5]$ ; bei einem Überschuß an Dipyridyl wird daher die unveränderte Gruppe  $-Mn(CO)_5$  nicht substituiert. Durch diese einseitige Substitution tritt auf beiden Seiten eine Verfestigung der CO-Gruppen an das Zentralatom ein. Dies führt letzten Endes zu einer Schwächung der Mn-Mn-Bindung. Die dimere Verbindung  $dipyr(CO)_3Mn-Mn(CO)_5dipyr$  läßt sich nur durch Bestrahlen mit sichtbarem Licht erhalten. Es handelt sich hier, im Gegensatz zur Basenreaktion, um einen radikalischen Verlauf.

Durch polare Lösungsmittel wird die schwache Polarisierung der lichtempfindlichen Substitutionsverbindung verstärkt, und es tritt Basenreaktion ein. Man kann daher annehmen, daß im Gegensatz zu den genannten Umsetzungen (Abschnitt C 1) bei Reaktionen mit *Lewis*-Basen, die  $\pi$ -Elektronen-Acceptoreigenschaften besitzen, der erste Reaktionsschritt eine Substitution von komplex gebundenem CO darstellt, und erst dann eine Disproportionierung eintreibt. Ein weiteres Beispiel für diesen Reaktionsmechanismus stellen wohl die Umsetzungen des Kobaltcarbonyls mit Phosphinen<sup>14)</sup> dar.

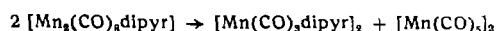
Während die diamagnetischen Substitutionsverbindungen des  $Mn_2(CO)_{10}$  mit Dipyridyl oder o-Phenanthrolin<sup>6b)</sup> dimer gebaut sind, wurden mit Phosphinen monomere, paramagnetische Substitutionsprodukte erhalten, und zwar direkt durch Umsetzung des Mangancarbonyls mit  $P(C_6H_5)_3$  bzw.  $P(C_6H_5)_3$ <sup>15)</sup>. Wie aus zahlreichen Untersuchungen bekannt ist, weisen Substituenten wie  $NH_3$ , Amine, Phosphine, Arsine oder Stibine keine oder im Vergleich zum Kohlenoxyd schwächere  $\pi$ -Elektronen-Acceptorwirkung auf. Bei der Verbindung  $[Mn(CO)_4P(C_6H_5)_3]$  kann jedoch auf Grund des nur geringen Dipolmoments<sup>15)</sup> auf einen wesentlichen Anteil einer dativen  $\pi$ -Bindung von Mangan zum Phosphor geschlossen werden. Offensichtlich wird dadurch das einsame Elektron am Mangan so beansprucht, daß eine Dimerisierung nicht mehr möglich ist. Es darf angenommen werden, daß die Me-P-Bindung (Me = Metall) stets einen gewissen Anteil der d-Elektronen benötigt; damit besitzt sie im Gegensatz zur Me-CO-Bindung, der, wie besonders IR-Spektren zeigen, je nach dem Einfluß benachbarter Substituenten ein mehr oder weniger großes Gewicht einer Me-C-Doppelbindungsstruktur zukommt, eine geringe „Elastizität“.

Bei der Verbindung  $[Co(CO)_3P(C_6H_5)_3]_2$ <sup>14)</sup> stehen den Liganden im Vergleich zur entsprechenden Manganverbindung von vornherein mehr d-Elektronen zur Ver-

fügung; infolgedessen ist hier die Ausbildung einer Co-Co-Bindung möglich.

## D. Infrarot-Absorptionsspektren

Das IR-Spektrum der unbelichteten, ätherischen Lösung von  $[Mn_2(CO)_8dipyr]$  zeigt bezüglich der C-O-Valenzschwingungen völlige Identität mit dem der analogen o-Phenanthrolin-Verbindung<sup>6)</sup> (vgl. Tabelle 2). Nach Belichtung erscheinen infolge der Unlöslichkeit der Dipyridyl-Verbindung nur die gemäß der Photoreaktion



zu erwartenden Absorptionen des Mangancarbonyls. Die Verbindungen  $[Mn(CO)_3dipyr]_2$  und  $[Mn(dipyr)_3][Mn(CO)_5]_2$  mit praktisch gleicher Summenformel können auf Grund der IR-Spektren eindeutig unterschieden werden.

Im Spektrum von Lösungen des Mangancarbonyls in n-Butylamin werden fünf Absorptionen im Gebiet der C-O-Valenzschwingungen beobachtet. Dabei können die zwei intensiven, längerwelligen Banden dem  $[Mn(CO)_5]^-$ -Anion zugeordnet werden<sup>16)</sup>. Bemerkenswert ist, daß diese C-O-Valenzfrequenzen sofort nach dem Auflösen des Carbonyls mit großer Intensität auftreten. Da eine CO-Entbindung nicht festgestellt wurde, war zunächst eine Carbonylierung des Butylamins in Betracht zu ziehen; jedoch ließ sich in keinem Falle die danach zu erwartende C-O-Valenzfrequenz des n-Butylformamids nachweisen. Für n-Butylformamid liegt  $\tilde{\nu}(CO)$  bei  $1669\text{ cm}^{-1}$ ; für komplexbundenes Formamid wäre eine etwas längerwellige Absorption zu erwarten. Dieser Befund läßt sich zwanglos mit der Bildung von  $[Mn(CO)_5B]^+$ -Kation und  $[Mn(CO)_5]^-$ -Anion erklären. In Übereinstimmung mit dem Auftreten von drei kurzwelligen Absorptionen bei  $2067$ ,  $2024$  und  $1977\text{ cm}^{-1}$  fordert die Schwingungsanalyse für das  $[Mn(CO)_5B]^+$ -Kation ( $C_4v$ ) drei C-O-Valenzschwingungen.

$[Mn_2(CO)_8o-phen]$ Lsg. in Äther unbelichtet	$[Mn_2(CO)_8dipyr]$ Lsg. in Äther unbelichtet	$Mn_2(CO)_{10}$ Lsg. in Äther
$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$ Intens.	$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$ Intens.	$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$ Intens.
2058 s	2058 s	2050 s
2017 m	2016 m	2017 ss
1989 ss	1986 ss	1986 m-s
1953 ss	1958 ss	1956 w
1908 m-s	1908 m-s	1909 w
 $[Mn(CO)_3dipyr]_2$ fest in KBr		
 $[Mn(dipyr)_3][Mn(CO)_5]_2$ fest in KBr		
 $Mn_2(CO)_{10}$ Lösung in n-Butylamin		
$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$ Intens.	$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$ Intens.	$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$ Intens.
1969 s	2025 m-s	2067 w-m
1926 ss	1977 w(sh)	2024 w-m
1861 ss	1905 ss	1977 s
	1854 ss	1909 ss
		1869 ss

Tabelle 2. C-O-Valenzfrequenzen von Mangancarbonyl-Verbindungen  
ss = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, sh = Schulter

## E. Überblick über die Reaktionsweisen der Metallcarbonyle

Auf Grund eines umfangreichen Tatsachenmaterials läßt sich nunmehr feststellen: bei Umsetzungen von Metallcarbonylen mit verschiedenen Komplexliganden sind die Elektronen-Acceptor- und Donatoreigenschaften der betr. *Lewis*-Basen, d. h. ihre Neigung zu Substitution oder Basenreaktion im Sinne der Valenzdisproportionierung des Carbonylmetalls, von ausschlaggebender Bedeutung. Dementsprechend sind in Tabelle 3 die Reaktionsweisen der Car-

<sup>13)</sup> W. Hieber u. R. Breu, Chem. Ber. 90, 1259 [1957].

<sup>14)</sup> W. Hieber u. W. Freyer, ebenda 97, 1230 [1958] und die dort zitierte Literatur.

<sup>15)</sup> W. Hieber u. W. Freyer, ebenda 92, 1765 [1959].

<sup>16)</sup> W. F. Edgell, J. Huff, J. Thomas, H. Lehmann, C. Angell u. G. Asato, J. Amer. chem. Soc. 82, 1254 [1960].

Ligand (Lewis-Base)	Zunahme der Acceptor-eigenschaften				
	Triphenyl-phosphit	Triphenyl-phosphin	Isonitrile	$\alpha$ -Phenanthrolin	Pyridin
	Zunahme der Donator-eigenschaften				
$\text{Cr}(\text{CO})_6$	Subst.	Subst.	Subst.	Subst.	Subst.
$[\text{Mn}(\text{CO})_6]_2$	Subst.	Subst.	Basenreakt.	Subst. u. Basenreakt.	Basenreakt. (120 °C)
$\text{Fe}(\text{CO})_5$	Subst.	Subst.	Subst.	Basenreakt. (80 °C)	Basenreakt. (80 °C)
$[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$	Subst.	Subst. u. Basenreakt.	Basenreakt.	Basenreakt. (20 °C)	Basenreakt. (20 °C)
$\text{Ni}(\text{CO})_4$	Subst.	Subst.	Subst.	Basenreakt. (20 °C)	Basenreakt. (20 °C)

Tabelle 3. Umsetzungen der Carbonyle der 3d-Elemente mit charakteristischen Lewis-Basen

bonyle der 3d-Elemente mit charakteristischen Liganden abgestufter Fähigkeit zur Ausbildung von Metall-Ligand-Doppelbindungsstrukturen aufgeführt<sup>17).</sup>

Es zeigt sich deutlich die mit der Elektronegativität des 3d-Metall-Zentralatoms zunehmende Tendenz zur Valenzdisproportionierung von oben nach unten, fortschreitend mit der Ordnungszahl; sie ist besonders ausgeprägt bei den dimeren Carbonylen der Metalle ungerader Ordnungszahl (Mn, Co).

*Dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die laufende Unterstützung unserer Arbeiten, der Direktion der Ethyl Corporation für die Überlassung wertvollen Ausgangsmaterials.*

Eingegangen am 23. März 1961 [A 134]

<sup>17)</sup> Zur Abstufung bei Liganden mit dreibindigem Phosphor vgl. M. Bigorgne, Bull. Soc. chim. France 1960, 1986.

## 1.3-Dipolare Additionen der Ketocarbene

Von Prof. Dr. R. HUISGEN, Dr. H. KÖNIG, cand. chem. G. BINSCH und Dr. H. J. STURM

Institut für Organische Chemie der Universität München

Bei der Thermolyse und Photolyse von Diazocarbonyl-Verbindungen treten die Ketocarbene als echte Zwischenstufen auf, die sich mit geeigneten Mehrfachbindungssystemen in 1.3-Dipolarer Addition abfangen lassen. Ketocarbene sind normalerweise „heiß“ Zwischenstufen, die sich rasch in Ketene umlagern. Es bedarf spezieller Diazocarbonyl-Verbindungen und besonderer Reaktionsbedingungen, um mit der Wolff-Umlagerung erfolgreich zu konkurrieren.

Die Wolff-Umlagerung<sup>1)</sup> der Diazoketone führt zu Carbonsäuren oder deren funktionellen Derivaten, wobei Ketene als Zwischenstufen in günstigen Fällen faßbar sind<sup>2-4)</sup>. Im Keten ist die molekulare Umlagerung bereits abgeschlossen. Schon L. Wolff<sup>5)</sup> sowie G. Schroeter<sup>6)</sup> nahmen als erste Zwischenstufe ein Molekülfragment an, das aus dem Diazoketon durch Stickstoff-Abspaltung hervorgeht; die damalige Formulierung der Zwischenstufe mit einem C-Atom, das zwei normale und zwei „potentielle“ Valenzen betätigt, ist der modernen gemäß II äquivalent. Unter der

lehrt, daß diese Verbindung mit nucleophilem und elektrophilem Zentrum in 1.3-Stellung dem Schema eines 1.3-Dipols<sup>7)</sup> entspricht. Ketocarbene sollten sich daher mit geeigneten Mehrfachbindungssystemen (Dipolarophilen) in „1.3-Dipolarer Addition“<sup>7)</sup> zu 5-gliedrigen, ladungsfreien Heteroringen gemäß IV vereinigen. Ketocarbene gehören zur Klasse der energiereichen 1.3-Dipole ohne Oktettstabilisierung; jede der mesomeren Grenzformeln besitzt ein Elektronensextett.

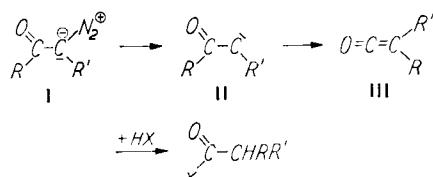
Unsere Bemühungen, das Diphenyl-ketocarben (II,  $R = R' = \text{C}_6\text{H}_5$ ) als mögliche Zwischenstufe der Thermolyse des Azibenzils (I,  $R = R' = \text{C}_6\text{H}_5$ ) mit Dipolarophilen abzufangen, waren bisher erfolglos. Wenn das Diphenyl-ketocarben überhaupt als definierte Zwischenstufe auftritt, dann vollzieht sich anscheinend die Wolff-Umlagerung so rasch, daß eine intermolekulare Reaktion nicht damit konkurriert kann.

Um 1.3-Dipolare Additionen mit Ketocarbenen auszuführen, muß man also Systeme wählen, in denen die Wolff-Umlagerung verlangsamt ist oder gar nicht stattfindet. Wir haben dieses Ziel auf drei Wegen erreicht: 1. Verwendung von aromatischen Ketocarbenen aus  $\alpha$ -Chinondiaziden; 2. mit Carbäthoxycarben als nicht umlagerungsfähigem Typ; 3. Verlangsamung der intramolekularen Umlagerung durch Komplexbildung des Ketocarbens mit Kupfer.

### A. Thermolyse und Photolyse von $\alpha$ -Chinondiaziden

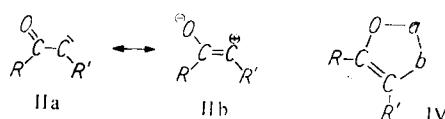
Den Diazoxyden oder Chinondiaziden kommt eine interessante Sonderstellung zwischen aromatischen und aliphatischen Diazo-Verbindungen zu. Einerseits treten sie wie aromatische Diazoniumsalze in die Azokupplung ein, wenn auch in abgeschwächtem Maß. Zum anderen schließen sie sich in ihrer Befähigung zur Wolff-Umlagerung den Diazoketonen an. Die Lichtreaktion der  $\alpha$ -Chinondiazide,

<sup>1)</sup> L. Wolff, Liebigs Ann. Chem. 325, 144 [1902].  
<sup>2)</sup> G. Schroeter, Ber. dtsch. chem. Ges. 42, 2346 [1909].  
<sup>3)</sup> H. Staudinger u. H. Hirzel, Ber. dtsch. chem. Ges. 49, 2522 [1916].  
<sup>4)</sup> L. Horner u. E. Spietschka, Chem. Ber. 85, 225 [1952].  
<sup>5)</sup> L. Wolff, Liebigs Ann. Chem. 394, 23 [1912].  
<sup>6)</sup> Vgl. Diskussion bei R. Huisgen, Angew. Chem. 67, 439, 458 [1955].



Annahme eines gewinkelten Baues des Ketocarbens mit  $\text{sp}^2$ -Zentrum sehen wir heute in den potentiellen Valenzen ein elektrophiles und ein nucleophiles Zentrum. Das Ketocarben ist hypothetische Zwischenstufe<sup>8)</sup>; sie beansprucht nicht einmal Zwangsläufigkeit, da als Alternative eine mit der Ablösung der Stickstoff-Molekель synchrone Wanderung des Restes R möglich erscheint.

Die Betrachtung der Grenzformeln des Ketocarbens – die Neutralformel IIa dürfte in höherem Maß am Grundzustand beteiligt sein als die zwitterionische Struktur IIb –



<sup>7)</sup> a) R. Huisgen, Theoretische Chemie und Organische Synthese, Zehnjahresfeier des Fonds der Chemischen Industrie, Düsseldorf 1960, S. 73; b) R. Huisgen, Proc. chem. Soc. [London], im Druck.