

Substanz	<i>R_F</i>	Farbe
(+)-Sesamin	0.78	grün
(+)-Asarinin	0.87	grün
(+)-Epiasarinin	0.93	grün
(+)-Pinoresinol-dimethyläther	0.47	rot
(+)-Epipinoresinol-dimethyläther	0.55	rot

Dieses Verfahren bewährt sich allgemein bei aromatischen Äthern und Estern.

WOLFGANG BECK, WALTER HIEBER und HUBERT TENGLER
**Über Pentacarbonylmangan- und -rheniumverbindungen:
 Dipolmomente und C—O-Valenzschwingungsfrequenzen *)**

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München
 (Eingegangen am 28. Dezember 1960)

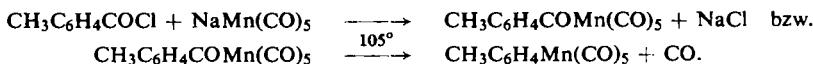
*In Erinnerung an die gemeinsamen Jahre in Heidelberg Hans Kautsky
 zum 70. Geburtstag in Freundschaft gewidmet von W. Hieber*

Im Anschluß an frühere Untersuchungen über Organomangan- und -rhenium-pentacarbonyle $RM(CO)_5$ ($M = Mn, Re$; $R = \text{Alkyl, Aryl, Acyl}$) konnten weitere Manganverbindungen dieses Typs dargestellt werden. Auf Grund des Vergleichs der Dipolmomente sowie von IR-aktiven C—O-Valenzfrequenzen werden die Bindungsverhältnisse verschiedener Mangan- und Rheniumpentacarbonyle diskutiert.

I. BILDUNG VON ORGANOMANGANPENTACARBONYL-VERBINDUNGEN

Bereits früher wurden Organomanganpentacarbonyle¹⁾, d. h. Verbindungen vom Typ $RCOMn(CO)_5$ ($R = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2, \text{CH}_2=\text{CH}$) und $RMn(CO)_5$ ($R = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$) untersucht. Sie bilden sich aus Natriumpentacarbonylmanganat(—I) und Carbonsäurechlorid oder Alkyhalogenid bzw. durch Decarbonylierung der Acylmanganpentacarbonyle. Im folgenden werden zunächst weitere Organomanganpentacarbonyle beschrieben.

Die *Toluyl- und Tolylderivat* entstehen analog dem Benzoyl- und Phenylderivat¹⁾ durch Umsetzung von $\text{NaMn}(\text{CO})_5$ mit *p*-Toluylsäurechlorid gemäß

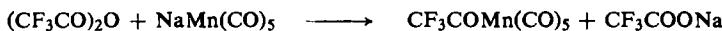


Die Decarbonylierung setzt bereits bei Raumtemperatur ein.

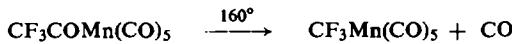
*) 113. Mitteil. Über Metallcarbonyle von W. HIEBER und Mitarbb., 112. Mitteil.: W. BECK, W. HIEBER und G. BRAUN, Z. anorg. allg. Chem. 308 [1961], im Erscheinen.

¹⁾ W. HIEBER und G. WAGNER, Z. Naturforsch. 12b, 478 [1957]; Liebigs Ann. Chem. 618, 24 [1958]; R. D. CLOSSON, J. KOZIKOWSKY und T. H. COFFIELD, J. org. Chemistry 22, 598 [1957]; International Conference on Co-ordination Chemistry, London, April 1959, S. 126.

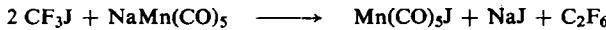
Besondere Beachtung verdient die Bildungsweise des *Trifluoracetyl**manganpentacarbonyls*, $\text{CF}_3\text{COMn}(\text{CO})_5$. Der Austausch des Natriums im $\text{NaMn}(\text{CO})_5$ gegen den Acylrest wurde hierbei mit einem Säureanhydrid, nämlich Trifluoressigsäure-anhydrid durchgeführt. Die Reaktion verläuft entsprechend



Das *Trifluormethyl**manganpentacarbonyl*, $\text{CF}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$, bildet sich durch Decarbonylierung des $\text{CF}_3\text{COMn}(\text{CO})_5$ bei höherer Temperatur:



Beim Versuch²⁾, das *Trifluormethyl**manganpentacarbonyl*, $\text{CF}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$, — analog der Darstellung der Methylverbindung — aus Natriumpentacarbonylmanganat(—I) und Trifluorjodmethan zu gewinnen, wurde Manganpentacarbonyljodid erhalten:



Diese Ausweichreaktion ist durch den stark induktiven Effekt der drei Fluoratome verständlich. Die Reaktion müßte nämlich über den kryptoionischen Mechanismus im Sinne von $\text{CF}_3\text{J} = \text{CF}_3^{\oplus} + \text{J}^{\ominus}$ verlaufen. Die drei stark elektronegativen Fluoratome lassen jedoch wegen ihrer elektronenanziehenden Wirkung die Ablösung eines Jodanions aus dem Trifluorjodmethan nicht zu.

II. DIPOLMOMENTE UND C—O-VALENZSCHWINGUNGSFREQUENZEN VON PENTACARBONYLMANGAN- UND -RHENIUMVERBINDUNGEN

1. *Dimangan- und Dirheniumdecacarbonyl, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ und $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$*

Im Mangan- und Rheniumcarbonyl erfolgt die Verknüpfung der beiden $\text{M}(\text{CO})_5$ -Einheiten ($\text{M} = \text{Mn, Re}$) durch eine *Metall-Metall-Bindung*. Jedes Metallatom ist oktaedrisch von den fünf CO-Gruppen und dem zweiten Metallatom³⁾ umgeben. Diese Struktur läßt kein Dipolmoment erwarten. Demnach sind die tatsächlich festgestellten elektrischen Momente für $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ und $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ (Tab. 1) der *Atompolarisation* zuzuschreiben. Eine geringe Dissoziation⁴⁾ der zweikernigen Carbonyle in $[\text{M}(\text{CO})_5]^{\oplus}$ und $[\text{M}(\text{CO})_5]^{\ominus}$ in *Benzol* dürfte kaum in Betracht kommen, da die Ergebnisse der Messungen in *Benzol* und *Cyclohexan* innerhalb der Fehlergrenzen dieselben sind.

Die Atompolarisation für die $\text{Mn}(\text{CO})_5$ -Einheit ($P'_A = 8 \text{ cm}^3$ bzw. 9.8 cm^3) ist damit von annähernd gleicher Größe wie diejenige von Eisenpentacarbonyl⁵⁾ ($P'_A = 8.3 \text{ cm}^3$), dessen dipolfreie Struktur einer trigonalen Bipyramide kürzlich durch RAMAN-spektroskopische Untersuchungen⁶⁾ sichergestellt werden konnte. Nach SUTTON sind für Verbindungen von ähnlichem Bautyp und mit gleichen polaren Gruppen ähnliche P'_A -Werte zu erwarten⁷⁾.

2) G. WAGNER, Dissertat., Techn. Hochschule München 1958.

3) L. F. DAHL, E. ISHISHI und R. E. RUNDLE, J. chem. Physics **26**, 1750 [1957].

4) Eine derartige Dissoziation von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ in $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^{\oplus}$ und $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^{\ominus}$ wurde nach neueren Untersuchungen in Butylamin-Lösungen festgestellt.

5) E. WEISS, Z. anorg. allg. Chem. **287**, 223 [1956].

6) H. STAMMREICH, J. chem. Physics **30**, 856 [1959].

7) A. E. FINN, G. C. HAMPSON und L. E. SUTTON, J. chem. Soc. [London] **1938**, 1254.

Auf Grund dieser Ergebnisse wurde bei der Berechnung der Dipolmomente der Organomanganpentacarbonyle die Atompolarisation zu 20% der Elektronenpolarisation angenommen.

2. *Manganpentacarbonylhalogenide $Mn(CO)_5X$ ($X = Br, J$)*

Manganpentacarbonyljodid zeigt mit $\mu_D = 3.25 \pm 0.03$ D ein — wenn auch nur um einen sehr kleinen Betrag — größeres elektrisches Moment als die entsprechende Bromverbindung mit $\mu_D = 3.19 \pm 0.03$ D. Dies ist insofern bemerkenswert, als in den gasförmigen Halogenwasserstoffen und in den Alkylhalogeniden eine deutliche Abnahme des Dipolmoments in Richtung $Cl > Br > J$ zu beobachten ist⁸⁾, entsprechend der abgestuften Elektronegativität der Halogene. Dieser Befund lässt sich auf einen Elektronenübergang vom Metall zum Halogen (dative π -bonding)⁹⁾ zurückführen. Beim $Mn(CO)_5J$ ist dieser Effekt offensichtlich groß genug, um den Einfluss der geringeren Elektronegativität des Jods gegenüber dem Brom zu kompensieren. In Übereinstimmung hiermit wurde bei *Isotopenaustauschreaktionen*¹⁰⁾ der Manganpentacarbonylhalogenide eine Verfestigung der Mangan—Jod-Bindung festgestellt. Sterische Effekte, wie sie bei phosphinsubstituierten Alkylplatinhalogeniden⁹⁾ diskutiert wurden, dürften hier wohl kaum eine Rolle spielen.

Eine geringe Zunahme des Dipolmoments vom Chlorid zum Jodid wurde auch bei phosphinsubstituierten Alkylplatinhalogeniden, $Pt(P(C_6H_5)_3)_2CH_3X$ ⁹⁾, und neuerdings bei phosphinsubstituierten Kobaltnitrosylhalogeniden, $CoP(C_6H_5)_3(NO)_2X$ ¹¹⁾, beobachtet.

3. *Organomangan- und Organorheniumpentacarbonyle*

$RM(CO)_5$ und $RCOM(CO)_5$ ($M = Mn, Re$; $R = \text{Alkyl, Aryl, Vinyl, } CF_3$)

Im folgenden wird versucht, auf Grund des Vergleichs der Dipolmomente, sowie von IR-aktiven C—O-Valenzschwingungsfrequenzen einen näheren Einblick in die Bindungsverhältnisse von Organomangan- und Organorheniumpentacarbonyl-Verbindungen $RM(CO)_5$ zu gewinnen. Speziell ist festzustellen, inwieweit eine Doppelbindung (dative π -Bindung⁹⁾) zwischen Metall und Rest R möglich ist. Ferner sollte sich ein mesomerer oder induktiver Effekt des Substituenten R über das Metallatom hinweg auf die C—O-Bindungsordnung und damit auf die Lage der C—O-Banden auswirken.

Zum Vergleich der C—O-Valenzfrequenzen der verschiedenartigen Organopentacarbonyl-Verbindungen von Mangan und Rhenium erweist es sich als zweckmäßig, stets nur die *charakteristische*, kurzwelligste C—O-Bande heranzuziehen. Während nämlich die Spektren von $CH_3Mn(CO)_5$ ¹²⁾ und $CF_3Mn(CO)_5$ in Übereinstimmung mit einer Struktur der Punktgruppe (pseudo) C_{4v} nur jeweils drei ν_{C-O} zeigen, erscheint diese Symmetrie bei einigen Verbindungen erniedrigt, so daß mehr als drei

⁸⁾ L. G. WESSON, Tables of Electric Dipole Moments, The Technology Press Massachusetts 1948.

⁹⁾ J. CHATT, J. inorg. nucl. Chem. **8**, 527 [1958]; J. CHATT und B. L. SHAW, J. chem. Soc. [London] **1959**, 4020.

¹⁰⁾ W. HIEBER und K. WOLLMANN, Chem. Ber. **94**, 305 [1961].

¹¹⁾ Nach noch unveröffentlichten Versuchen von K. HEINICKE und H. TENGLER.

¹²⁾ W. WILSON, Z. Naturforsch. **13b**, 349 [1958].

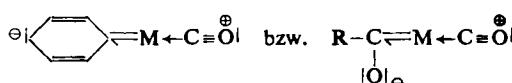
ν_{C-O} IR-aktiv werden. Es ist zu erwarten, daß mit steigender Elektronegativität des Restes R die C—O-Frequenz zunimmt, entsprechend der geringeren Tendenz des Metallatoms dative π -Bindungen zum CO auszubilden. Ein gleicher Effekt sollte beim Vorliegen einer Doppelbindung zwischen Metall und Rest R auftreten. Tatsächlich ist die C—O-Frequenz bei den Verbindungen $RM(CO)_5$ in der Reihe $R = CF_3 \sim CF_3CO > Aryl \sim Acyl > Alkyl$ abgestuft (Tab. 2).

Tab. 1. Dipolmomente von Pentacarbonylmangan- und -rheniumverbindungen in Benzol-Lösungen

Verbindung	μ_D [D]	$\mu_{\%}$ [D]
1. $Mn_2(CO)_{10}$	0.98 ± 0.10	$\mu_{23\%} = 0$
2. $Mn_2(CO)_{10}^{*}$	0.88 ± 0.09	$\mu_{18\%} = 0$
3. $Mn(CO)_5Br$	3.19 ± 0.03	$\mu_{20\%} = 3.11 \pm 0.04$
4. $Mn(CO)_5J$	3.25 ± 0.04	$\mu_{20\%} = 3.16 \pm 0.04$
5. $CH_3Mn(CO)_5^{1)}$	0.79 ± 0.07	
6. $C_6H_5Mn(CO)_5$	0.86 ± 0.07	
7. $CH_3C_6H_4Mn(CO)_5$	0.87 ± 0.03	
8. $C_6H_5CH_2Mn(CO)_5$	0.83 ± 0.05	
9. $CF_3Mn(CO)_5$	3.63 ± 0.03	$\mu_{20\%} = 3.57 \pm 0.03$
10. $CH_3COMn(CO)_5$	2.27 ± 0.05	$\mu_{20\%} = 2.16 \pm 0.05$
11. $CF_3COMn(CO)_5$	3.53 ± 0.06	$\mu_{20\%} = 3.47 \pm 0.05$
12. $C_2H_5COMn(CO)_5$	2.16 ± 0.02	$\mu_{20\%} = 2.03 \pm 0.03$
13. $C_6H_5COMn(CO)_5$	2.26 ± 0.04	$\mu_{20\%} = 2.09 \pm 0.04$
14. $p\text{-}CH_3C_6H_4COMn(CO)_5$	2.27 ± 0.04	$\mu_{20\%} = 2.08 \pm 0.04$
15. $C_6H_5CH_2COMn(CO)_5$	2.18 ± 0.04	
16. $CH_2=CHCOMn(CO)_5$	2.42 ± 0.03	$\mu_{20\%} = 2.30 \pm 0.04$
17. $Re_2(CO)_{10}$	1.18 ± 0.10	$\mu_{30\%} = 0$
18. $C_6H_5Re(CO)_5$	1.25 ± 0.06	
19. $CH_3CORe(CO)_5$	2.47 ± 0.06	
20. $C_6H_5CORe(CO)_5$	2.54 ± 0.07	

* in Cyclohexan-Lösung

Die Beobachtung, daß die Acyl- und Phenylmetallpentacarbonyle gegenüber den Alkylverbindungen eine, wenn auch nur kleine Erhöhung der C—O-Frequenz zeigen, weist auf eine Beteiligung folgender mesomerer Grenzstrukturen hin:



In Übereinstimmung damit steht die unerwartet niedrige Lage der C—O-Bande der Ketogruppe bei den Acylmetallpentacarbonylverbindungen des Mangans und Rheniums. Diese C—O-Frequenz wird im *p*-Tolyl- und Benzoylmanganpentacarbonyl durch Konjugation der Ketogruppe mit dem aromatischen System weiter herabgesetzt.

Die *Alkyl- und Arylmanganpentacarbonyle* besitzen fast gleiche elektrische Momente (Tab. 1). Berücksichtigt man einen Anteil der Atompolarisation, wie er für Manganpentacarbonyl angenommen werden muß ($P_A' = 0.2 P_B$), so weisen diese Verbindungen sicher nur ein Moment zwischen 0 und ca. 0.5 D auf.

Tab. 2. IR-Absorptionsfrequenzen von Organomangan- und Organorheniumpentacarbonylen im Bereich der C—O-Valenzschwingungen

Verbindung	ν_{C-O} [cm ⁻¹]	$\nu_{C=O}$ [cm ⁻¹]
fest in KBr		
CF ₃ Mn(CO) ₅	2143 w-m, 2027 ss ^{a)}	
CF ₃ COMn(CO) ₅	2139 w-m, 2035 ss, 2002 m(sh)	1643 m-s
C ₆ H ₅ Mn(CO) ₅	2126 w-m, 2058 m, 2015 ss	
C ₆ H ₅ COMn(CO) ₅	2124 w-m, 2055 m(sh), 2036 s(sh), 2015 ss, 1997 s(sh)	1602, 1585, 1575 m ^{b)}
<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ COMn(CO) ₅	2118 w-m, 2034 s(sh), 2012 ss, 1992 ss	1583 m
C ₂ H ₅ COMn(CO) ₅	2117 w-m, 2034 s, 2000 ss	1633 m-s
CH ₃ COMn(CO) ₅	2116 w-m, 2053 m(sh), 2009 ss, 1994 s	1640 m
CH ₂ =CHCOMn(CO) ₅	2116 w-m, 2047 m(sh), 2003 ss(b), 1939 w	1631 m, 1600 ww, 1575 m ^{b)}
CH ₃ C ₆ H ₄ Mn(CO) ₅	2113 w-m, 2050 s(sh), 2013 ss	
CH ₃ Mn(CO) ₅	2113 w-m, 2009 ss	
C ₆ H ₅ CH ₂ Mn(CO) ₅	2108 w-m, 2047 w(sh), 2000 ss(b)	
C ₆ H ₅ CORe(CO) ₅	2133 m, 2057 m, 2029 s(sh), 2007 ss, 1981 ss	1562 m
C ₆ H ₅ Re(CO) ₅	2131 m, 2072 m, 2058 m(sh), 2009 ss, 1969 s(sh)	
CH ₃ CORe(CO) ₅	2130 m, 2063 m, 2052 m(sh), 2006 ss, 1975 s	1601 s
C ₆ H ₅ CH ₂ Re(CO) ₅	2126 m, 2071 m, 2053 m, 2010 ss, 1984 s(sh)	
CH ₃ Re(CO) ₅	2127 w-m, 2070 m(sh), 2022 s(sh), 2005 ss, 1971 s	
Lösung in CCl ₄ bzw. C ₆ H ₁₂		
CF ₃ Mn(CO) ₅ ^{c)}	2144 w-m, 2050 ss, 2025 s	
CF ₃ COMn(CO) ₅	2138 w-m, 2076 m, 2047 ss, 2034 w(sh)	1669 m
C ₆ H ₅ Mn(CO) ₅	2123 w-m, 2028 ss, 2007 s	
C ₆ H ₅ COMn(CO) ₅	2119 w-m, 2058 w-m, 2023 ss(sh), 2015 ss	1613, 1588, 1575 m ^{b)}
CH ₃ C ₆ H ₄ COMn(CO) ₅	2118 w-m, 2056 w-m, 2018 ss	1589 m
CH ₂ =CHCOMn(CO) ₅ ^{c)}	2116 w-m, 2055 m, 2045 w-m, 2015 ss, 2005 s	1646 m, 1605 ww b)
CH ₃ COMn(CO) ₅	2115 w-m, 2052 w-m, 2012 ss, 2006 s(sh), 1978 w	1658 m
C ₆ H ₅ CH ₂ Mn(CO) ₅ ^{c)}	2110 w-m, 2047 w, 2016 ss, 1994 s	
C ₆ H ₅ CORe(CO) ₅	2134 m, 2068 m, 2018 ss, 2001 s, 1978 m	1568 m
C ₆ H ₅ Re(CO) ₅	2132 m, 2070 m, 2021 ss, 1991 s	
CH ₃ CORe(CO) ₅	2131 w-m, 2068 m, 2061 m, 2045 m, 2018 ss, 2001 m-s, 1976 w-m	1617 m
C ₆ H ₅ CH ₂ Re(CO) ₅	2126 m, 2070 m, 2053 w, 2015 ss, 1986 s	
CH ₃ Re(CO) ₅	2125 w-m, 2068 w, 2040 w-m, 2010 ss, 1979 m-s	

a) ss = sehr stark; s = stark; m = mittel; w = schwach; ww = sehr schwach; sh = Schulter; b = breit.

b) $\nu_{C=O}$ oder ν_{C-C} — Im Spektrum von Acryloylmanganpentacarbonyl wurde die in KBr bei 1575/cm auftretende Bande in Lösung nicht beobachtet.

c) Lösung in Cyclohexan.

CHATT und SHAW⁹⁾ fanden hingegen bei Untersuchungen an Methyl- und Phenylplatinkomplexen, daß den Phenylverbindungen stets ein beträchtlich größeres Moment zukommt. Die negative Ladung der Arylgruppe wird durch den Übergang von d-Elektronen des Metallatoms in antibindende Zustände des Aromaten erklärt. In vorliegendem Falle ist bei $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_5$ eventuell eine Momentumkehr in Betracht zu ziehen.

Aus den Dipolmomenten dieser Organomanganverbindungen kann weiter geschlossen werden, daß die M—C—O-Bindung nur schwach polaren Charakter besitzt.

Vorausgesetzt, daß bei *Methylmanganpentacarbonyl*, $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$, und *Trifluormethylmanganpentacarbonyl*, $\text{CF}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$, gleiche Bindungsverhältnisse vorliegen, wäre für die Differenz $\mu_{\text{CF}_3} - \mu_{\text{CH}_3}$ das Dipolmoment von *Methylfluoroform*¹³⁾, CH_3CF_3 , (2.32 D) zu erwarten. Der beobachtete, wesentlich größere Unterschied $\mu_{\text{CF}_3} - \mu_{\text{CH}_3} \sim 3.1$ D unterstreicht somit übereinstimmend mit dem IR-Spektrum (Tab. 2) die Bedeutung der hier anzunehmenden polaren Struktur im Sinne von $\text{CF}_3\overset{\oplus}{-\text{Mn}}\leftarrow\text{C}=\overset{\ominus}{\text{O}}$.

Es schien nun weiter von Interesse, den Einfluß der Substituenten R auf das Dipolmoment der *Acylmanganpentacarbonylverbindungen*, $\text{RCOMn}(\text{CO})_5$, näher zu untersuchen. Ist der Substituent R ein gesättigter Rest — wie im *Acetyl*-, *Propionyl*- und *Phenylacetyl**manganpentacarbonyl*, so ist der Einfluß auf die Bindungsverhältnisse des Moleküls gering. Diese Tatsache macht die gleichen elektrischen Momente (Tab. 1) obiger Verbindungen verständlich. Bei der *Acryloyl**verbindung*, $\text{CH}_2=\text{CHCOMn}(\text{CO})_5$, hingegen kann sich das π -Elektronenpaar des Vinylrestes an der Mesomerie im Sinne von $\overset{\oplus}{\text{CH}_2}-\text{CH}=\text{C}-\overset{\ominus}{\text{Mn}}(\text{CO})_5$ beteiligen. Dementsprechend wird eine Zunahme des elektrischen Moments (Tab. 1) festgestellt.

Beim Vergleich der Dipolmomente von *Trifluoracetyl**manganpentacarbonyl*, $\text{CF}_3\text{COMn}(\text{CO})_5$, und *Acetyl**manganpentacarbonyl*, $\text{CH}_3\text{COMn}(\text{CO})_5$ resultiert eine Differenz von $\mu_{\text{CF}_3} - \mu_{\text{CH}_3} \sim 2.6$ D. Dies zeigt, daß $\mu_{\text{CF}_3} - \mu_{\text{CH}_3}$ keine Konstante darstellt; die einzelnen Partialmomente werden vielmehr stark von benachbarten Atomgruppen beeinflußt¹³⁾.

Bemerkenswert ist die gegenüber den *Acylmanganpentacarbonylen* beträchtliche Erniedrigung der C—O-Frequenz der Ketogruppe bei den entsprechenden *Rheniumverbindungen*¹⁴⁾. Dies dürfte kaum ausschließlich auf den Einfluß der größeren Masse zurückzuführen sein¹⁵⁾. Es ist anzunehmen, daß bei diesen *Rheniumverbindungen* die Ketogruppe bevorzugt negative Ladung vom Metallatom übernehmen kann. Gleichzeitig wird dadurch das zentrale Rheniumatom von seiner formalen negativen Ladung entlastet. Damit läßt sich auch — zusammen mit der Vergrößerung des Atomradius beim Rhenium — das höhere Dipolmoment von *Acetyl*- und *Benzoylrheniumpentacarbonyl* gegenüber den entsprechenden *Manganverbindungen* erklären.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT danken wir für die Unterstützung unserer Arbeiten, der ETHYL CORPORATION für die Überlassung wertvollen Ausgangsmaterials.

¹³⁾ R. H. HOLM und F. A. COTTON, J. inorg. nucl. Chem. 15, 63 [1960] u. die dort zit. Lit.

¹⁴⁾ W. HIEBER, G. BRAUN und W. BECK, Chem. Ber. 93, 901 [1960].

¹⁵⁾ J. O. HALFORD, J. chem. Physics 24, 830 [1956].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Darstellung und Reinigung der untersuchten Verbindungen

Sämtliche Versuche müssen in inerter Atmosphäre unter peinlichstem Luftausschluß durchgeführt werden. Die verwendeten Lösungsmittel müssen mit Stickstoff gesättigt sein. Im übrigen sei bezüglich der Versuchsmethodik auf frühere Angaben¹⁶⁾ verwiesen.

Manganpentacarbonylbromid, $Mn(CO)_5Br$, wird aus Brom und $Mn_2(CO)_{10}$ dargestellt und aus Benzol umkristallisiert²⁾.

Manganpentacarbonyljodid, $Mn(CO)_5J$, wird aus $Na[Mn(CO)_5]$ und Jod erhalten und i. Hochvak. bei 50° sublimiert.

Die Manganverbindungen $Mn(CO)_3R$ ($R = CH_3, C_6H_5CH_2, CH_3CO, C_2H_5CO, CH_2\cdot CH\cdot CO, C_6H_5\cdot CO, CH_3\cdot C_6H_4CO$) werden durch Umsetzungen von $Na[Mn(CO)_5]$ mit Methyljodid¹⁾, Benzylchlorid¹⁾, Acetylchlorid¹⁾, Äthyljodid¹⁴⁾, Acrylsäurechlorid¹⁾, Benzoylchlorid bzw. Toluylsäurechlorid dargestellt.

p-Tolylmanganpentacarbonyl, $CH_3C_6H_4COMn(CO)_5$: 1.5 g (6.9 mMol) *Mangan carbonyl*, gelöst in 20 ccm Tetrahydrofuran, werden mit Natriumamalgam zu Natriumpentacarbonylmanganat reduziert und mit der äquimolaren Menge *p-Tolylsäurechlorid* bei 0° umgesetzt. Nach Abscheidung des NaCl wird das Lösungsmittel unter verminderterem Druck abdestilliert und der Rückstand bei Raumtemperatur i. Hochvak. sublimiert. Die zitronengelbe Toluylverbindung ist längere Zeit luftbeständig, in organischen Lösungsmitteln gut löslich und schmilzt bei 98° unter allmählicher Zersetzung in *Tolylmanganpentacarbonyl*, $CH_3C_6H_4Mn(CO)_5$ und Kohlenoxyd.

$CH_3C_6H_4COMn(CO)_5$ (314.1) Ber. Mn 17.49 C 49.71 H 2.25
Gef. Mn 17.06 C 50.02 H 2.27

Tolylmanganpentacarbonyl, $CH_3C_6H_4Mn(CO)_5$: *Tolylmanganpentacarbonyl*, $CH_3C_6H_4CO Mn(CO)_5$, wird in einem N_2 -gefüllten Schlenk-Rohr 5 Min. auf 105° erhitzt. Nicht decarbonylierte Substanz wird von der Glaswand entfernt und erneut auf 105° erhitzt. Anschließend wird bei Raumtemperatur i. Hochvak. sublimiert. Die Verbindung schmilzt bei 43° und ist in Benzol und Methanol gut löslich.

$CH_3C_6H_4Mn(CO)_5$ (286.1) Ber. C 50.37 H 2.47 Gef. C 50.51 H 2.27

Trifluoracetylmanganpentacarbonyl, $CF_3COMn(CO)_5$: Eine aus 2 g (5.1 mMol) *Mangan carbonyl* in 20 ccm Tetrahydrofuran bereitete *Natriumpentacarbonylmanganat*-Lösung wird mit 2.04 g (1.31 ccm, entspr. 10.2 mMol) *Trifluoracetanhydrid* bei -10° versetzt. Nach 3 Stdn. wird das Lösungsmittel unter verminderterem Druck abgezogen und der Rückstand i. Hochvak. sublimiert. Die äußerst flüchtige, an der Luft stabile Verbindung schmilzt bei 57° und ist in Tetrahydrofuran, Methanol und Benzol gut löslich, in Wasser dagegen unlöslich.

$CF_3COMn(CO)_5$ (292.0) Ber. Mn 18.81 C 28.79 Gef. Mn 18.72 C 29.20

Trifluormethylmanganpentacarbonyl, $CF_3Mn(CO)_5$: *Trifluoracetylmanganpentacarbonyl* wird in einem N_2 -gefüllten Schlenk-Rohr 5 Min. auf 160° erhitzt, wobei unter CO-Entwicklung das farb- und geruchlose *Trifluormethylmanganpentacarbonyl* entsteht. Die Verbindung schmilzt bei 85° und ist in Benzol und Methanol gut löslich.

$CF_3Mn(CO)_5$ (264.0) Ber. Mn 20.80 C 27.29 Gef. Mn 21.51 C 27.19

Organorheniumpentacarbonyle, $RRe(CO)_5$ ($R = CH_3CO, C_6H_5CO$), wurden aus $NaRe(CO)_5$ und den entsprechenden Säurechloriden gewonnen¹⁴⁾. *Phenylrheniumpentacarbonyl*, $C_6H_5Re(CO)_5$, bildet sich durch Decarbonylierung aus $C_6H_5CORe(CO)_5$ ¹⁴⁾.

Bestimmung des Dipolmoments: Das Dipolmoment wurde aus Messungen von Dielektrizitätskonstante ϵ , Dichte ρ und Brechungsindex n_D verdünnter Lösungen bei 25° bestimmt.

¹⁶⁾ W. HIEBER, W. ABECK und H. K. PLATZER, Z. anorg. allg. Chem. **280**, 246 [1955].

Dabei wurde das Dipolmeter DM 01¹⁷⁾ von SLEVOGT und die früher beschriebene Meßanordnung verwendet⁵⁾. Als Lösungsmittel dienten sorgfältig gereinigtes Benzol und Cyclohexan; zur extremen Wasserbefreiung wurden „Linde-Molekularsiebe“, Type 4 A, verwendet.

Die Meßergebnisse wurden nach LE FEVRE und VINE bzw. nach GUGGENHEIM-SMITH¹⁷⁾ ausgewertet.

Tabelle der Meßergebnisse: In Tab. 3 bedeuten: $\Delta\epsilon_{12}$, $\Delta\rho_{12}$ und $\Delta_D n_{12}^2$ die Änderungen von ϵ_K , Dichte und n_D^2 der Lösung gegenüber den entsprechenden Werten des reinen Lösungsmittels; w_2 = Gewichtsbruch. (Weitere Erläuterungen zu Tab. 3 s. S. 872.)

Tab. 3. Meßergebnisse

w_2	$\Delta\epsilon_{12}$	$\Delta\rho_{12}$	$\Delta_D n_{12}^2$
1. Dimangandecacarbonyl, $Mn_2(CO)_{10}$, in Benzol			
0.01025	0.0041	0.0039 ₁	0.0016
0.01315	0.0056 ₃	0.0050 ₉	0.0019
0.01513	0.0058 ₉	0.0057 ₆	0.0022
0.01686	0.0067 ₁	0.0064 ₄	0.0027
0.01711	0.0072 ₆	0.0066 ₅	0.0028
$\alpha_\epsilon = 0.41 \pm 0.02$; $\beta = 0.384 \pm 0.004$; $\alpha_{n_D} = 0.155 \pm 0.02$;			
$P_{200} = 104.5 \pm 2.3 \text{ cm}^3$; $D_P B = 84.8 \pm 2.2 \text{ cm}^3$; $\mu_D = 0.98 \pm 0.1 \text{ D}$; $\mu_{20\%} = 0 \text{ D}$.			
2. Dimangandecacarbonyl, $Mn_2(CO)_{10}$, in Cyclohexan			
0.00728	0.0029 ₆	0.0027 ₄	0.0018
0.01335	0.0056 ₅	0.0053 ₂	0.0031 ₅
0.01915	0.0081	0.0072 ₆	0.0048
0.01229	0.0053 ₈	0.0047 ₁	0.0030
$\alpha_\epsilon = 0.42 \pm 0.02$; $\alpha_{n_D} = 0.245 \pm 0.02$; $\beta = 0.38 \pm 0.005$;			
$P_{200} = 104.2 \pm 2.1 \text{ cm}^3$; $D_P B = 88.2 \pm 1.9 \text{ cm}^3$; $\mu_D = 0.88 \pm 0.09 \text{ D}$; $\mu_{18\%} = 0 \text{ D}$.			
3. Manganpentacarbonylbromid, $Mn(CO)_5Br$, in Benzol			
0.00485	0.0200 ₁	0.0021 ₂	
0.00621	0.0253 ₃	0.0027 ₀	
0.00641	0.0267 ₂	0.0028 ₇	
0.00750	0.0310 ₃	0.0033 ₇	
0.00861	0.0347 ₀	0.0037 ₅	
$\alpha_\epsilon = 4.12 \pm 0.05$; $\beta = 0.442 \pm 0.006$;			
α_{n_D} konnte wegen des äußerst geringen $\Delta_D n_{12}$ nicht bestimmt werden. $D_P B$ wurde daher aus den Atom- bzw. Gruppenrefraktionen berechnet ¹⁸⁾ .			
$P_{200} = 259.3 \pm 4 \text{ cm}^3$; $D_P B = 51.26 \text{ cm}^3$; $\mu_D = 3.19 \pm 0.03 \text{ D}$; $\mu_{20\%} = 3.11 \pm 0.04 \text{ D}$.			
4. Manganpentacarbonyljodid, $Mn(CO)_5J$, in Benzol			
0.00179	0.0062 ₃	0.0010	0.0002
0.00381	0.0117 ₅	0.0019	0.0003
0.00994	0.0334	0.0048	0.0012
0.00612	0.0203	0.0030	0.0007
0.00841	0.0273	0.0042	0.0010
0.01210	0.0391	0.0060	0.0015
0.02062	0.0657	—	0.0024
$\alpha_\epsilon = 3.28 \pm 0.05$; $\alpha_{n_D} = 0.117 \pm 0.008$; $\beta = 0.495 \pm 0.007$;			
$P_{200} = 276.6 \pm 4.3 \text{ cm}^3$; $D_P B = 60.6 \pm 1.5 \text{ cm}^3$; $\mu_D = 3.25 \pm 0.04 \text{ D}$; $\mu_{20\%} = 3.16 \pm 0.04 \text{ D}$.			

¹⁷⁾ J. CZEKALLA, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. 60, 145 [1956] und die dort zit. Lit.

¹⁸⁾ LANDOLT-BÖRNSTEIN, „Physikalisch-chemische Tabellen“, 5. Auflage, 2. Band, S. 986, Springer-Verlag, Berlin 1923.

Tab. 3. (Fortsetzung)

w_2	$\Delta\epsilon_{12}$	$\Delta\mu_{12}$	$\Delta_D n_{12}^2$
5. Phenylmanganpentacarbonyl, $C_6H_5Mn(CO)_5$, in Benzol			
0.00661	0.0036 ₈	—	0.0012
0.00460	0.0021	0.0014 ₂	0.0009
0.00621	0.0029	0.0020	0.0011
0.00845	0.0041 ₁	0.0027 ₄	0.0016 ₅
0.01648	0.0079	—	0.0030
0.01210	0.0054 ₆	—	0.0022 ₅
$\alpha_g = 0.47 \pm 0.02$; $\alpha_{nD} = 0.19 \pm 0.02$; $\beta = 0.32 \pm 0.01$;			
$P_{2\infty} = 82.8 \pm 1.5 \text{ cm}^3$; $D_P E = 67.6 \pm 1.0 \text{ cm}^3$; $\mu_D = 0.86 \pm 0.07 \text{ D}$.			
6. Tolylmanganpentacarbonyl, $CH_3C_6H_4Mn(CO)_5$, in Benzol			
0.00446	0.0021 ₀	0.0013 ₄	0.0009
0.00932	0.0040 ₈	0.0028 ₉	0.0016 ₅
0.01334	0.0060 ₅	—	0.0022 ₅
0.01645	0.0071 ₀	—	0.0028 ₅
$\alpha_g = 0.445 \pm 0.01$; $\alpha_{nD} = 0.175 \pm 0.005$; $\beta = 0.30 \pm 0.01$;			
$P_{2\infty} = 87.9 \pm 0.6 \text{ cm}^3$; $D_P E = 72.5 \pm 0.3 \text{ cm}^3$; $\mu_D = 0.87 \pm 0.03 \text{ D}$.			
7. Benzylmanganpentacarbonyl, $C_6H_5CH_2Mn(CO)_5$, in Benzol			
0.00345	0.0016 ₄	—	0.0007 ₅
0.00806	0.0033 ₅	—	0.0015
0.00924	0.0042 ₇	0.0026 ₄	0.0019 ₅
0.00427	0.0018 ₄	0.0012 ₆	0.0010 ₅
0.01273	0.0056 ₅	—	0.0024
0.01258	0.0051 ₉	0.0035 ₆	0.0022 ₅
$\alpha_g = 0.44 \pm 0.02$; $\alpha_{nD} = 0.195 \pm 0.01$; $\beta = 0.285 \pm 0.005$;			
$P_{2\infty} = 89.4 \pm 1.1 \text{ cm}^3$; $D_P E = 75.2 \pm 0.6 \text{ cm}^3$; $\mu_D = 0.83 \pm 0.05 \text{ D}$.			
8. Trifluormethylmanganpentacarbonyl, $CF_3Mn(CO)_5$, in Benzol			
0.00251	0.0137	0.0009	-0.0003
0.00502	0.0238	0.0019	-0.0006
0.01012	0.0502	0.0039	-0.0009
0.01178	0.0654	0.0045	-0.0015
$\alpha_g = 5.3 \pm 0.1$; $\alpha_{nD} = -0.110 \pm 0.005$; $\beta = 0.380 \pm 0.003$;			
$P_{2\infty} = 313.9 \pm 4.8 \text{ cm}^3$; $D_P E = 44.5 \pm 0.6 \text{ cm}^3$; $\mu_D = 3.63 \pm 0.03 \text{ D}$; $\mu_{20\%} = 3.57 \pm 0.03 \text{ D}$.			
9. Acetyl manganpentacarbonyl, $CH_3COMn(CO)_5$, in Benzol			
0.00927	0.0229 ₈	0.0028 ₈	0.0004
0.01077	0.0264 ₄	0.0033 ₁	0.0006
0.01273	0.0306 ₈	0.0039 ₈	0.0008
0.01672	0.0392 ₉	0.0052 ₈	0.0011
0.01812	0.0425 ₆	0.0057 ₇	0.0011
0.02106	0.0495 ₄	—	0.0011
$\alpha_g = 2.40 \pm 0.07$; $\alpha_{nD} = 0.055 \pm 0.008$; $\beta = 0.313 \pm 0.005$;			
$P_{2\infty} = 159.5 \pm 3.6 \text{ cm}^3$; $D_P E = 53.7 \pm 0.8 \text{ cm}^3$; $\mu_D = 2.27 \pm 0.05 \text{ D}$; $\mu_{20\%} = 2.16 \pm 0.05 \text{ D}$.			

Tab. 3. (Fortsetzung)

w_2	$\Delta \epsilon_{12}$	$\Delta \rho_{12}$	$\Delta_D \pi_{12}^2$
10. Trifluoracetylmlanganpentacarbonyl, $\text{CF}_3\text{COMn}(\text{CO})_5$, in Benzol			
0.01322	0.0647		-0.0012
0.01311	0.0596		-0.0010 ₅
0.02330	0.1077		-
0.03693	0.1700		-0.0034 ₅
0.02885	0.1310		-0.0028 ₅
0.04218	0.1970		-0.0037 ₅
0.00336		0.0014	
0.00795		0.0031	
0.00573		0.0020	
0.01152		0.0042	
$\alpha_g = 4.56 \pm 0.04$; $\alpha_{nD} = -0.092 \pm 0.005$; $\beta = 0.38 \pm 0.02$;			
$P_{2\infty} = 306.0 \pm 5.1 \text{ cm}^3$; $D_P = 50.2 \pm 3.0 \text{ cm}^3$; $\mu_D = 3.53 \pm 0.06 \text{ D}$; $\mu_{20\%} = 3.47 \pm 0.05 \text{ D}$.			
11. Propionylmlanganpentacarbonyl, $\text{C}_2\text{H}_5\text{COMn}(\text{CO})_5$, in Benzol			
0.00084	0.0013	0.0003	
0.00690	0.0144	0.0021	
0.00275	0.0054 ₅	0.0009	
0.00575	0.0116 ₂	-	
0.00468	0.0098	-	
α_{nD} konnte wegen des geringen $\Delta_D \pi_{12}$ nicht bestimmt werden. D_P wurde daher aus den Atom- bzw. Gruppenrefraktionen berechnet ¹⁸ .			
$\alpha_g = 2.04 \pm 0.01$; $\beta = 0.308 \pm 0.005$;			
$P_{2\infty} = 153.5 \pm 4.0 \text{ cm}^3$; $D_P = 58.3 \text{ cm}^3$; $\mu_D = 2.16 \pm 0.02 \text{ D}$; $\mu_{20\%} = 2.03 \pm 0.03 \text{ D}$.			
12. Benzoylmanganpentacarbonyl, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COMn}(\text{CO})_5$, in Benzol			
0.00282	0.0063	-	0.0006
0.00668	0.0131 ₂	-	0.0013 ₅
0.00620	0.0122 ₉	0.0019 ₇	0.0013 ₅
0.00395	0.0076 ₈	0.0012	0.0009
0.00889	0.0199	0.0028	0.0018
0.00728	0.0161	0.0022	0.0015
$\alpha_g = 2.05 \pm 0.05$; $\alpha_{nD} = 0.21 \pm 0.02$; $\beta = 0.304 \pm 0.008$;			
$P_{2\infty} = 182.4 \pm 2.5 \text{ cm}^3$; $D_P = 77.6 \pm 1.5 \text{ cm}^3$; $\mu_D = 2.26 \pm 0.04 \text{ D}$; $\mu_{20\%} = 2.09 \pm 0.04 \text{ D}$.			
13. <i>p</i> -Tolylmlanganpentacarbonyl, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COMn}(\text{CO})_5$, in Benzol			
0.00210	0.0037	0.0007	0.0006
0.00423	0.0091	0.0014	0.0012
0.00606	0.0115	-	0.0015
0.00846	0.0167	-	0.0016
0.01401	0.0266	-	0.0027
$\alpha_g = 2.0 \pm 0.05$; $\alpha_{nD} = 0.230 \pm 0.015$; $\beta = 0.295 \pm 0.005$;			
$P_{2\infty} = 189.0 \pm 2.4 \text{ cm}^3$; $D_P = 83.5 \pm 1.0 \text{ cm}^3$; $\mu_D = 2.27 \pm 0.04 \text{ D}$; $\mu_{20\%} = 2.08 \pm 0.04 \text{ D}$.			
14. Phenylacetylmlanganpentacarbonyl, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COMn}(\text{CO})_5$, in Benzol			
0.00199	0.0035		0.0006 ₅
0.00372	0.0081 ₇		0.0010 ₅
0.00498	0.0090 ₂		0.0015
$\alpha_g = 1.95 \pm 0.05$; $\alpha_{nD} = 0.295 \pm 0.01$; $\mu_D = 2.18 \pm 0.04 \text{ D}$.			

Tab. 3 (Fortsetzung)

w_2	$\Delta\epsilon_{12}$	$\Delta\rho_{12}$	$\Delta_D n_{12}^2$
15. Acryloylmanganpentacarbonyl, $\text{CH}_2 = \text{CHCOMn}(\text{CO})_5$, in Benzol			
0.00545	0.0155		0.0007 ₅
0.00169	0.0059 ₂		0.0003
0.00792	0.0215 ₁		0.0009
0.00633	0.0177 ₂		0.0008
0.01790	0.0462		0.0021
0.01561	0.0407 ₁		0.0016 ₅
0.00370	—	0.0011 ₈	—
0.00547	—	0.0017 ₂	—
$\alpha_{\text{g}} = 2.66 \pm 0.05$; $\alpha_{nD} = 0.12 \pm 0.02$; $\beta = 0.315 \pm 0.005$; $P_{2\infty} = 179.6 \pm 2.3 \text{ cm}^3$; $D P_E = 59.3 \pm 1.0 \text{ cm}^3$; $\mu_D = 2.42 \pm 0.03 \text{ D}$; $\mu_{20\%} = 2.30 \pm 0.04 \text{ D}$.			
16. Dirheniumdecacarbonyl, $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$, in Benzol			
0.01210	0.0044 ₇	—	0.0015
0.00627	0.0019 ₁	0.0034	0.0007 ₅
0.01040	0.0034 ₉	0.0059	0.0012
0.00578	0.0012 ₅	0.0032	0.0006
$\alpha_{\text{g}} = 0.35 \pm 0.05$; $\alpha_{nD} = 0.125 \pm 0.01$; $\beta = 0.56 \pm 0.01$; $P_{2\infty} = 122.9 \pm 4.5 \text{ cm}^3$; $D P_E = 94.2 \pm 1.3 \text{ cm}^3$; $\mu_D = 1.18 \pm 0.10 \text{ D}$; $\mu_{30\%} = 0 \text{ D}$.			
17. Phenylrheniumpentacarbonyl, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_5$, in Benzol			
0.00212	0.0007 ₂		0.0001 ₅
0.00820	0.0044 ₂		0.0007 ₅
0.00511	0.0024 ₃		0.0003
$\alpha_{\text{g}} = 0.50 \pm 0.05$; $\alpha_{nD} = 0.08 \pm 0.01$; $\mu_D = 1.25 \pm 0.06 \text{ D}$.			
18. Acetyl rhenium pentacarbonyl, $\text{CH}_3\text{COPt}(\text{CO})_5$, in Benzol			
0.00307	0.0053 ₂		0.0003
0.00763	0.0152		0.0007 ₅
$\alpha_{\text{g}} = 1.9 \pm 0.1$; $\alpha_{nD} = 0.10 \pm 0.01$; $\mu_D = 2.47 \pm 0.06 \text{ D}$.			
19. Benzoylrheniumpentacarbonyl, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COPt}(\text{CO})_5$, in Benzol			
0.00379	0.0058 ₅		0.0003
0.00746	0.0119		0.0006
0.00638	0.0104		0.0004 ₅
$\alpha_{\text{g}} = 1.70 \pm 0.05$; $\alpha_{nD} = 0.075 \pm 0.010$; $\mu_D = 2.54 \pm 0.07 \text{ D}$.			

Die Steigungen der DK -, Dichte- und n^2 -Konzentrationskurven α , β und α_{nD} wurden graphisch ermittelt.

Das Dipolmoment wurde entweder ohne Berücksichtigung der Atompolarisation berechnet (μ_D) oder es wurde für P'_A ein bestimmter Prozentsatz der Elektronenpolarisation eingesetzt ($\mu_{\%}$).

Die IR-Absorptionsspektren wurden mit einem Perkin-Elmer-IR-Spektrographen, Modell 21, mit NaCl-Optik registriert. Die Spektren der Rhenium-Verbindungen wurden unter Verwendung eines LiF-Prismas aufgenommen.