

WALTER STROHMEIER und JOHANN FRIEDRICH GUTTENBERGER

**Stickstoffbasen als Brückenliganden
in Cyclopentadienylmangantricarbonylderivaten**

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 7. März 1963)

Durch photochemische Reaktion von bifunktionellen Donatoren (DRD) wie Piperazin und Triäthylendiamin mit Cyclopentadienylmangantricarbonyl erhält man sowohl die Verbindungen $C_5H_5Mn(CO)_2DRD$ als auch $C_5H_5Mn(CO)_2DRD(CO)_2MnC_5H_5$, in welchen der Donator als Brückenligand zwei $C_5H_5Mn(CO)_2$ -Gruppen bindet.

Mit Urotropin konnte nur die Verbindung $C_5H_5Mn(CO)_2Urotropin$ erhalten werden. Die koordinativ nicht gebundenen Donatoratome reagieren basisch.

Die entsprechenden Hydrochloride wurden isoliert.

Bei der thermischen oder photochemischen Umsetzung von Metallhexacarbonylen $M(CO)_6$ mit bifunktionellen Elektronendonatoren DRD, bei welchen Stickstoff- oder Sauerstoffatome als Donatoren fungieren, sollte man auch zweikernige Metallcarbonylderivate vom Typ $(CO)_5MDRDM(CO)_5$ erwarten. Entsprechende Versuche mit Äthyldiamin (en)¹⁾ oder trifunktionellen Donatoren (DRDRD) wie Diäthylenetriamin²⁾, Hexahydro-triazinen³⁾ oder Diäthylenglykol-dimethyläther (Diglyme) führten jedoch zu Verbindungen vom Typ $M(CO)_4en$ bzw. $(DRDRD)M(CO)_3$ ⁴⁾.

Die funktionellen Gruppen dieser Elektronendonatoren reagieren unter Ringbildung mit dem gleichen Zentralatom, ohne daß es zu einer Brückenbildung kommt. Verwendet man jedoch bifunktionelle Donatoren, bei welchen (wie bei *p*-Phenyldiamin oder 4-Amino-pyridin) aus sterischen Gründen eine Ringschlußbindung ausgeschlossen ist, so erhält man bei der photochemischen Reaktion dieser Donatoren mit Metallcarbonylen die einkernigen substituierten Produkte $M(CO)_5(DRD)$ oder $M(CO)_4(DRD)_2$ ⁵⁾. Nur bei der Reaktion des Chrompentacarbonylats $[Cr(CO)_5]^{2-}$ mit *p*-Phenyldiamin im wäßrigen System konnte die Verbindung $Cr(CO)_5NH_2C_6H_4NH_2(CO)_5Cr$ erhalten werden¹⁾. Vermutlich wird bei bifunktionellen Donatoren, deren funktionelle Gruppen über π -Elektronen miteinander gekoppelt sind, die Donatorstärke der 2. Gruppe stark erniedrigt, wenn die 1. Gruppe bereits eine koordinative Bindung mit einem Zentralatom eingegangen ist. Falls dies zutrifft, sollte man mit ringförmigen bifunktionellen Donatoren, die keine konjugierten π -Elektronen enthalten, Substanzen vom Typ $(CO)_5MDRDM(CO)_5$ isolieren können.

¹⁾ H. BEHRENS und J. KÖHLER, Z. anorg. allg. Chem. **300**, 51 [1959].

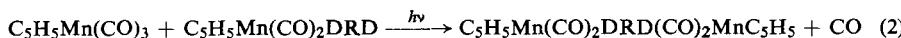
²⁾ E. W. ABEL, M. A. BENNETT und G. WILKINSON, J. chem. Soc. [London] **1959**, 2323.

³⁾ A. LÜTTRINGHAUS und W. KULLICK, Tetrahedron Letters [London] No. **10**, 13 [1959].

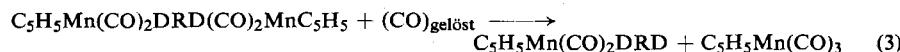
⁴⁾ R. P. M. WERNER und T. H. COFFIELD, Chem. and Ind. **1960**, 936.

⁵⁾ W. STROHMEIER und G. SCHÖNAUER, Chem. Ber. **95**, 1767 [1962].

Es gelang uns, durch photochemische Reaktion von Cyclopentadienylmangantricarbonyl $C_5H_5Mn(CO)_3$ mit Piperazin und Triäthylendiamin die Verbindungen $C_5H_5Mn(CO)_2DRD(CO)_2MnC_5H_5$ darzustellen. Ob man bei dieser Reaktion die einkernigen Verbindungen $C_5H_5Mn(CO)_2DRD$ mit einem freien Donatoratom oder die zweikernigen Verbindungen $C_5H_5Mn(CO)_2DRD(CO)_2MnC_5H_5$, bei denen beide Donatoratome koordinativ an je ein Manganatom gebunden sind, erhält, hängt von den Reaktionsbedingungen ab. Die zweikernige Verbindung stellt man zweckmäßig in einem Lösungsmittel her, in welchem sie schwer löslich ist, da sie dann in dem Maße, wie sie nach Gl. (2) gebildet wird,



ausfällt und die Rückreaktion nach Gl. (3) nicht stattfinden kann.

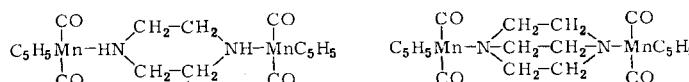


Die mögliche Bildung von $C_5H_5Mn(CO)(DRD)_2$ wird durch Vermeiden eines Überschusses an bifunktionellem Donator DRD verhindert.

Versuche, mehrere Stickstoffatome des Urotropins mit der $C_5H_5Mn(CO)_2$ -Gruppe koordinativ zu verknüpfen, schlugen bisher fehl. Es war nur das einfache Substitutionsprodukt $C_5H_5Mn(CO)_2$ Urotropin erhältlich. Analog konnte auch vom $Mo(CO)_6$ nur das Monosubstitutionsprodukt erhalten werden³⁾. Möglicherweise sind dafür sterische Gründe maßgebend, da die 3 nicht gebundenen Stickstoffatome im kugelförmigen Urotropin nur durch je eine CH_2 -Gruppe vom koordinativ gebundenen Stickstoff getrennt sind, und die Raumbeanspruchung der $C_5H_5Mn(CO)_2$ -Gruppe relativ groß ist. Eine starke Basizitätsverminderung der ungebundenen Stickstoffatome ist auszuschließen, da $C_5H_5Mn(CO)_2$ Urotropin das Hydrochlorid $[C_5H_5Mn(CO)_2\text{Urotropin}] \cdot 3\text{HCl}$ bildet, wodurch die Basenfunktion der 3 koordinativ nicht gebundenen Stickstoffatome bewiesen ist.

Analog bilden auch $C_5H_5Mn(CO)_2$ Piperazin und $C_5H_5Mn(CO)_2$ Triäthylendiamin die Hydrochloride $[C_5H_5Mn(CO)_2\text{Piperazin}] \cdot \text{HCl}$ und $[C_5H_5Mn(CO)_2\text{Triäthylendiamin}] \cdot \text{HCl}$.

Aus dem einfachen Molekulargewicht für $[C_5H_5Mn(CO)_2]_2\text{Triäthylendiamin}$ und $[C_5H_5Mn(CO)_2]_2\text{Piperazin}$, sowie dem Dipolmoment $\mu \sim 1\text{D}$ für beide Verbindungen, ergeben sich die *symmetrischen* Strukturen:



Wir danken dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE und der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT für die finanzielle Unterstützung der vorliegenden Arbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Apparatur und Methode können einer früheren Arbeit entnommen werden⁶⁾. Alle Operationen müssen in Stickstoffatmosphäre unter peinlichstem Luftausschluß durchgeführt werden.

Piperazin-cyclopentadienylmangandicarbonyl: 623 mg $C_5H_5Mn(CO)_3$ (3.0 mMol) und 904 mg *Piperazin* (10.5 mMol), gelöst in 25 ccm Methanol, werden bis zur Abspaltung von 85% Kohlenmonoxyd bestrahlt, anschließend die rote Lösung vom ausgefallenen *Piperazin-bis-cyclopentadienylmangandicarbonyl* abfiltriert, das Filtrat am Rotationsverdampfer zur Trockene gebracht und $\frac{1}{2}$ Stde. i. Hochvak. bei 60° vom größten Teil der Ausgangsprodukte befreit. Zur weiteren Reinigung wird die Substanz in 40 ccm warmem Methanol gelöst, abfiltriert, das Filtrat bis fast zur Trockene gebracht und durch Zugabe von 3 ccm Wasser die Verbindung ausgefällt. Nach Abfiltrieren wird die Substanz bei 70° i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 280 mg (40%, bez. auf abgespaltenes CO).

$C_5H_5Mn(CO)_2C_4H_{10}N_2$ (262.2) Ber. C 50.39 H 5.77 N 10.69 Mn 20.95
Gef. C 50.45 H 5.65 N 11.07 Mn 20.7

Die gelbe Substanz ist an der Luft beständig, färbt sich oberhalb von 100° braun und schmilzt bei 145–147° (Kofler-Bank). Unter starker Zersetzung bei 120° i. Hochvak. sublimierbar, schwer löslich in aliphat. Kohlenwasserstoffen und CCl_4 , mäßig löslich in Wasser und gut löslich in aromat. Kohlenwasserstoffen, CH_3OH , Äther und Aceton. Mit verd. Salzsäure erhält man das in Wasser gut lösliche, in Benzol unlösliche, Hydrochlorid.

Piperazin-bis-[cyclopentadienylmangandicarbonyl]: 539 mg $C_5H_5Mn(CO)_3$ (2.65 mMol) und 169 mg *Piperazin* (1.98 mMol) werden in 25 ccm Äther gelöst und in der Quarzküvette bestrahlt, wobei sich das gelbe Reaktionsprodukt am Küvettenfenster absetzt. Aus diesem Grund wird, nachdem 50% Kohlenmonoxyd abgespalten sind (nach 2 Stdn.), die Einstrahlung beendet, die Lösung auf –40° abgekühlt, die ausgefallene Substanz abgenutscht, mit wenig kaltem Äther, konz. Salzsäure sowie Wasser gewaschen und die analysenreine Substanz bei 40° i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 60 mg (20%, bez. auf abgespaltenes CO).

$[C_5H_5Mn(CO)_2]_2C_4H_{10}N_2$ (438.2) Ber. C 49.33 H 4.60 N 6.39 Mn 25.07
Gef. C 48.94 H 4.65 N 6.62 Mn 25.3

Mol.-Gew. 412 (ebullioskop. in Aceton,) Dipolmoment $\mu \sim 1.0$ (D) (in Benzol).

Die gelbe Substanz hat keinen Schmp., verglüht bei 170° an der Luft, ist aber bei Raumtemperatur an der Luft über Tage beständig. Sehr schwer löslich in aliphat. Kohlenwasserstoffen, Äthern, CH_3OH , CCl_4 und Wasser, mäßig löslich in aromat. Kohlenwasserstoffen und Aceton.

Triäthylendiamin-cyclopentadienylmangandicarbonyl: 256 mg $C_5H_5Mn(CO)_3$ (1.26 mMol) und 456 mg *Triäthylendiamin* (4.1 mMol), gelöst in 25 ccm Heptan, werden bis zur Abspaltung von 60% Kohlenmonoxyd bestrahlt, wobei sich ein orangefarbener Niederschlag abscheidet. Es wird auf –30° abgekühlt, die ausgefallene Substanz abgenutscht, mit Heptan und wenig Wasser gewaschen und i. Hochvak. bei 40° getrocknet. Das Rohprodukt, mit etwas *Triäthylendiamin-bis-[cyclopentadienylmangandicarbonyl]* verunreinigt, wird in Methanol gelöst, die Lösung von der unlöslichen Bis-Verbindung abfiltriert und das reine, ziegelrote Produkt durch langsames Abkühlen der Lösung auf –50° auskristallisiert. Ausb. 100 mg (45%, bez. auf abgespaltenes CO).

$C_5H_5Mn(CO)_2C_6H_{12}N_2$ (288.3) Ber. C 54.18 H 5.95 N 9.72 Mn 19.06
Gef. C 54.08 H 5.95 N 9.57 Mn 19.3

⁶⁾ W. STROHMEIER und KL. GERLACH, Chem. Ber. **94**, 398 [1961].

Die Substanz schmilzt bei 140° (Kofler-Bank) und ist bei Raumtemperatur über Tage an der Luft haltbar. Sie ist schwer löslich in Wasser, mäßig löslich in aliphat. Kohlenwasserstoffen, gut löslich in aromat. Kohlenwasserstoffen, CCl_4 , Äthern, CH_3OH und Aceton. Mit verd. Salzsäure erhält man das ziegelrote, in Benzol unlösliche in Wasser sehr gut lösliche, Hydrochlorid.

Triäthylendiamin-bis-[cyclopentadienylmangandicarbonyl]: 656 mg $C_5H_5Mn(CO)_3$ (3.2 mMol) und 232 mg *Triäthylendiamin* (2.1 mMol), gelöst in 25 ccm Äther, werden bis zur Abspaltung von 50% Kohlenmonoxid bestrahlt. Dabei färbt sich die zunächst gelbe Lösung rot und es fällt eine orangefarbene Substanz aus. Das Reaktionsgemisch wird auf -50° abgekühlt, filtriert und der Rückstand mit Äther, verd. Salzsäure, konz. Salzsäure und dann mit Wasser gewaschen und die analysenreine, rote Verbindung bei 40° i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 150 mg (39%, bez. auf abgespaltenes CO).

$[C_5H_5Mn(CO)_2]_2C_6H_{12}N_2$ (464.2) Ber. C 51.75 H 4.78 N 6.03 Mn 23.66

Gef. C 52.09 H 4.91 N 6.27 Mn 23.8

Mol.-Gew. 435 (ebullioskop. in CH_2Cl_2), Dipolmoment $\mu \sim 1$ (D) (in Benzol).

Die Verbindung hat keinen Schmp., verbrennt bei 170° auf der Kofler-Bank, ist sehr schwer löslich in aliphat. Kohlenwasserstoffen, CCl_4 , Äthern, CH_3OH , Wasser und verd. Salzsäure, mäßig löslich in aromat. Kohlenwasserstoffen und Aceton.

Urotropin-cyclopentadienylmangandicarbonyl: 666 mg $C_5H_5Mn(CO)_3$ (3.26 mMol) und 532 mg *Urotropin* (3.81 mMol), gelöst in 25 ccm Methanol, werden bis zur Abspaltung von 95% Kohlenmonoxid (ungefähr 5 Stdn.) bestrahlt. Die Verbindung fällt in feinen, orangefarbenen Nadeln aus, wird abfiltriert, mit Wasser, wenig Methanol und Heptan gewaschen und anschließend bei 40° i. Hochvak. getrocknet. Beim Umkristallisieren aus Methanol fällt die Substanz aus der warm gesätt. Lösung analysenrein an. Ausb. 600 mg (60%, bez. auf abgespaltenes CO).

$C_5H_5Mn(CO)_2C_6H_{12}N_4$ (316.4) Ber. C 49.37 H 5.42 N 17.72 Mn 17.37

Gef. C 49.44 H 5.35 N 17.66 Mn 17.2

Die Verbindung hat keinen Schmp. sondern zersetzt sich bei 150° (Kofler-Bank), ist an der Luft beständig, schwer löslich in aliphat. Kohlenwasserstoffen, Methanol, Äther, Aceton und CCl_4 , gut löslich in Dioxan. Mit verd. Salzsäure erhält man das in Benzol unlösliche, hygroskop. Hydrochlorid.

Darstellung der Hydrochloride: 1 mMol der analysenreinen Substanz wird unter strengstem Luftausschluß in 50 ccm entlüftetem Dioxan gelöst und durch die Lösung ein Stickstoff-Chlorwasserstoffstrom geleitet. Unter Aufheilen der Lösung fällt das *Hydrochlorid* aus, das abgenutscht, mit Äther gewaschen und anschließend i. Vak. getrocknet wird.

$[C_5H_5Mn(CO)_2C_6H_{12}N_2] \cdot HCl$ (324.7) Ber. HCl 11.2 Gef. HCl 11.1

$[C_5H_5Mn(CO)_2C_4H_{10}N_2] \cdot HCl$ (298.7) Ber. HCl 12.2 Gef. HCl 12.8

$[C_5H_5Mn(CO)_2C_6H_{12}N_4] \cdot 3HCl$ (425.7) Ber. HCl 25.6 Gef. HCl 25.2