

WALTER STROHMEIER und JOHANN FRIEDRICH GUTTENBERGER

**Stabilität photochemisch hergestellter
Cyclopentadienylmangantricarbonylderivate**

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg
(Eingegangen am 23. November 1963)

Die Stabilität von Cyclopentadienylmangantricarbonylderivaten $C_5H_5Mn(CO)_2D$ ($D = N$ - bzw. O -Basen) nimmt mit steigender Donatorstärke des Liganden D zu, wobei die relative Donatorstärke maßgebend ist, wie sie durch Komplexbildung $D \rightarrow A$ mit den Aczeptoren Jod, Bortrifluorid und Bortrimethyl gefunden wurde. In bezug auf die Bildung einer Donator-Acceptor-Bindung besteht kein prinzipieller Unterschied zwischen unbesetzten p - und d^2sp^3 -Orbitalen. — Die stabilsten Derivate $C_5H_5Mn(CO)_2D$ ergeben Stickstoffbasen, die am N-Atom den Bindungswinkel 109° haben.

Derivate des Cyclopentadienylmangantricarbonyls der Formel $C_5H_5Mn(CO)_2D$, wobei D ein Elektronendonator (z. B. eine N -Base) ist, lassen sich allgemein photochemisch durch UV-Bestrahlung von gelöstem $C_5H_5Mn(CO)_3$ in Gegenwart des Donators D herstellen^{1,2)}:



Bei diesen Versuchen wurde die überraschende Beobachtung gemacht, daß starke Stickstoffbasen, wie z. B. Triäthylamin, mit $C_5H_5Mn(CO)_3$ kein stabiles Substitutionsprodukt ergeben, während mit relativ schwachen Basen, wie Urotropin, beständige Derivate entstehen²⁾.

Im Prinzip ist die Bindung zwischen Mangan und dem Liganden D in $C_5H_5Mn(CO)_2D$ eine Donator-Acceptor-Beziehung, bei der das einsame Elektronenpaar des Donators D das durch photochemische CO-Abspaltung aus $C_5H_5Mn(CO)_3$ erhaltene leere Orbital des intermediär gebildeten Acceptors $\{C_5H_5Mn(CO)_2\}$ besetzt. Die Stabilität der $Mn - D$ -Bindung in $C_5H_5Mn(CO)_2D$ sollte daher von der Donatorstärke des Liganden D abhängen. Uns interessierte in diesem Zusammenhang die Frage, ob für die Stabilität der $Mn - D$ -Bindung die gleiche relative Abstufung der Donatorstärke maßgebend ist, wie sie für Sauerstoff- und Stickstoffbasen gegenüber Aczeptoren wie J_2 , BF_3 oder $B(CH_3)_3$ gefunden wurde. Die Antwort konnte nicht a priori gegeben werden, da die letztgenannten Aczeptoren stabile Moleküle sind, während $\{C_5H_5Mn(CO)_2\}$ in Substanz nicht isolierbar ist. Weiterhin sind in den betrachteten Aczeptoren die zur Bindung geeigneten unbesetzten Orbitale verschieden. Bortrimethyl besitzt ein leeres p -Orbital, das bei der Komplexbildung $D \rightarrow BR_3$ zu einem sp^3 -Orbital umhybridisiert wird, während der Acceptor $\{C_5H_5Mn(CO)_2\}$ bereits ein hybridisiertes bindungsfähiges d^2sp^3 -Orbital aufweist.

¹⁾ W. STROHMEIER und K.L. GERLACH, Z. Naturforsch. 15b, 675 [1960].

²⁾ W. STROHMEIER und J.-F. GUTTENBERGER, Chem. Ber. 96, 2116 [1963], dort weitere Literaturhinweise.

Donatorstärke der Liganden D und Stabilität der Cyclopentadienylmangantricarbonylverbindungen $C_5H_5Mn(CO)_2D$

Liganden D	$J_2^{3)}$ K_{Ass}	$J_2^{3)} \cdot 10^2$ $K_{Diss} \cdot 10^2$	$BF_3^{4)}$ $\Delta H(kcal)$	$B(CH_3)_3^{34)}$ K_{Diss} $\Delta H(kcal)$	zunehmende Donator- stärke	Bindungs- winkel am Stickstoff ⁵⁾	Stabilität von $C_5H_5Mn(CO)_2D$	pK_b
Diäthyläther	5.9	42.0	10.9					a)
Propylenoxid	6.4							a)
Dioxan	8.9							a)
Tetrahydrofuran	17.2	0.11	13.4					a)
Ammoniak			~ 22	4.6	13.75	107°		~ 16
Trimethylamin			~ 26	0.47	17.62	108°		4.75
n-Propylamin				0.06	18.14			4.26
n-Hexylamin				0.039	18.53			3.20
Dimethylamin				28.2	0.021	19.26		3.36
Piperidin					0.021	19.65		3.28
Urotropin								2.80
Triäthylendiamin								
Pyrrolidin								
2,5-Dimethyl- pyrrolidin								
Triäthylamin								
γ -Picolin								
Pyridin								
Acetonitril								

a) Instabile Substanz, nicht isolierbar. b) Substanz als instabiles Rohprodukt isolierbar. c) Reine Substanz unter N_2 einige Tage halbar. d) Reine Substanz unter N_2 beständig, benzol. Lösung zersetzt sich an der Luft langsam. e) Reine Substanz zersetzt sich an der Luft rasch. f) Reine Substanz am der Luft beständig, benzol. Lösung zersetzt sich langsam.

3) S. M. BRANDON, M. TAMRES und S. SEARLES, J. Amer. chem. Soc. 82, 2129 [1960].

4) F. G. A. STONE, Chem. Reviews 58, 101 [1958], dort Angabe der Originalliteratur.

5) L. E. SUTTON, Tables of Intertatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions, Special Publication No. 11 by The Chemical Society, Burlington House, London W 1, 1958.

Die relative Abstufung der Donatorstärke der Donatoren D gegenüber den Acceptoren A, wie J_2 , BF_3 oder $B(CH_3)_3$, läßt sich durch experimentelle Bestimmung der Dissoziationskonstanten K_{Diss} oder der Wärmetönung ΔH in der Gleichgewichtsreaktion



quantitativ ermitteln (s. Tab.). Zur Charakterisierung der Stabilität der Verbindungen $C_5H_5Mn(CO)_2D$ ist dieses Verfahren nicht geeignet, da ein etwaiges Gleichgewicht



experimentell nicht zugänglich ist. Die Beständigkeit der Verbindungen $C_5H_5Mn(CO)_2D$ war daher nur qualitativ erfaßbar. Als Maßstab diente die Stabilität der jeweiligen Festsubstanz und ihrer Benzollösungen. In der Tabelle sind die Liganden D nach zunehmender Donatorstärke gegenüber den Acceptoren J_2 , BF_3 und $B(CH_3)_3$ angeordnet. Da die Stabilität der Verbindungen $C_5H_5Mn(CO)_2D$ in der gleichen Reihenfolge zunimmt, darf man daraus schließen, daß kein prinzipieller Unterschied zwischen der Donator-Acceptor-Bindung in den Komplexen $D \rightarrow A$, wobei A und D stabile Moleküle sind, und der Donator-Acceptor-Beziehung $D \rightarrow Mn$ in den Verbindungen $C_5H_5Mn(CO)_2D$ besteht. Dieser Befund ist für die Herstellungsmöglichkeit anderer Derivate von $C_5H_5Mn(CO)_3$ bedeutungsvoll. Da die Donatorstärke von sehr vielen Sauerstoff- und Stickstoffbasen, sowie von Phosphor-, Antimon- und Wismutverbindungen gegenüber Acceptoren vom Typ MX_3 bekannt ist⁴⁾, läßt sich die zu erwartende Stabilität der σ -Bindung in den entsprechenden Derivaten $C_5H_5Mn(CO)_2D$ sofort abschätzen. Weiterhin zeigen unsere bisherigen Versuche zur photochemischen Herstellung von Derivaten der Metallhexacarbonyle $M(CO)_5D$ und der Aromatenmetalltricarbonyle $ArM(CO)_2D$, daß auch hier die Stabilität der Derivate mit zunehmender Donatorstärke der Liganden D größer wird.

Auf keinen Fall kann die Basizität, wie die letzte Spalte der Tabelle zeigt, als Maß für die Donatorstärke und die Stabilität der untersuchten Verbindungen dienen.

Speziell bei den Verbindungen $ArM(CO)_2D$ war es möglich, die Stabilität der Substanzen durch Änderung der Acceptorstärke des Metalls in $\{ArM(CO)_2\}$ unter dem Einfluß geeigneter Substituenten am Aromaten zu variieren⁶⁾.

Bei den untersuchten Stickstoffbasen ist auffällig, daß diejenigen, welche am Stickstoff einen Bindungswinkel von 109° aufweisen, die stabilsten Derivate ergeben. In diesen N -Basen besetzt das einsame Elektronenpaar ein sp^3 -Orbital. Verkleinerung des Winkels, wie in NH_3 , bedeutet mehr s-Charakter, Vergrößerung mehr p-Charakter des Orbitals des freien Elektronenpaars. Dies läßt vermuten, daß Donatoren mit einsamem Elektronenpaar in einem sp^3 -Orbital die stabilsten Donator-Acceptor-Komplexe mit einem bindungsfähigen d^2sp^3 -Orbital bilden. Da L. PAULING und J. S. SHERMAN⁷⁾ andererseits maximale Überlappung für die sp^3 -Orbitale fanden, kann in bezug auf die Bildung einer Donator-Acceptor-Bindung kein prinzipieller Unterschied zwischen einem leeren sp^3 - und einem unbesetzten d^2sp^3 -Orbital bestehen.

In diesem Zusammenhang erhebt sich die Frage, ob für die Änderung der Donatorstärke von Stickstoffbasen *primär* die sterische Hinderung am Stickstoffatom durch

6) W. STROHMEIER und H. HELLMANN, Chem. Ber. 96, 2859 [1963].

7) J. Amer. chem. Soc. 59, 1450 [1937].

sperrige Gruppen oder aber die durch diese verursachte Winkeländerung (und als Folge davon die Umhybridisierung des Orbitals des einsamen Elektronenpaars) maßgebend ist.

Nach dem Kalottenmodell ist für die Liganden Urotropin, Triäthylendiamin und 2,5-Dimethyl-pyrrolidin, bei denen der Winkel am Stickstoff durch Ringbildung auf 109° fixiert ist, eine Bindung an $\{C_5H_5Mn(CO)_2\}$ eben noch möglich. Trotzdem wurden gerade mit diesen Donatoren die stabilsten Derivate erhalten.

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

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Operationen müssen unter Stickstoff oder Argon ausgeführt werden.

1. *n-Propylamin-cyclopentadienylmangantricarbonyl*: 596 mg (2.9 mMol) $C_5H_5Mn(CO)_3$ und 3 ccm (36.4 mMol) *n-Propylamin*, gelöst in 20 ccm Heptan, wurden in der schon früher beschriebenen Apparatur⁸⁾ bis zur Abspaltung von 80% eines Moläquiv. CO bestrahlt. Die orangefarbene Lösung wurde im Rotationsverdampfer zur Trockne gebracht, der Rückstand mit 30 ccm Methanol aufgenommen und die Lösung in 100 ccm Wasser, das 2 Tropfen konz. Salzsäure enthielt, filtriert, wobei die orangefarbene Substanz ausfiel. Nach Trocknen i. Hochvak. bei 50° und Lösen in 20 ccm Heptan (50°) ließ man die Verbindung langsam auskristallisieren. Ausb. 190 mg (34%, bez. auf abgespaltenes CO). Schmp. 82° (Kofler-Bank) unter Verfärbung, i. Hochvak. unter starker Zers. bei 80° sublimierbar. Gut löslich in Alkoholen und aromat. Kohlenwasserstoffen, schlecht in aliphat. Kohlenwasserstoffen und Wasser.

$C_5H_5Mn(CO)_2C_3H_9N$ (235.1) Ber. C 51.08 H 6.00 N 5.96 Mn 23.55
Gef. C 50.62 H 5.94 N 6.10 Mn 23.00

2. *n-Hexylamin-cyclopentadienylmangantricarbonyl*: Die Herstellung erfolgte analog 1. Das nach Filtrieren in Wasser ausgefallene Produkt wurde getrocknet, 3 mal mit Heptan, 3 mal mit schwach angesäuertem Wasser sowie mit reinem Wasser gewaschen und bei 45° i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 192 mg (29%, bez. auf abgespaltenes CO). Die orangefarbene Verbindung schmilzt bei 81° (Kofler-Bank). Gut löslich in Äther, Aceton und aromat. Kohlenwasserstoffen, mäßig in Heptan und schwer in Wasser.

$C_5H_5Mn(CO)_2C_6H_{15}N$ (277.2) Ber. C 56.29 H 7.27 N 5.05 Mn 19.82
Gef. C 56.05 H 7.07 N 5.15 Mn 20.4

3. *Dimethylamin-cyclopentadienylmangantricarbonyl*: 551 mg (2.7 mMol) $C_5H_5Mn(CO)_3$ und 6 ccm 40-proz. wäsr. $HN(CH_3)_2$ -Lösung wurden in 20 ccm Methanol bis zur Abspaltung von 90% eines Moläquiv. CO bestrahlt. Man brachte die rote Lösung im Rotationsverdampfer zur Trockne und sublimierte aus dem Rückstand i. Hochvak. bei 40° das Ausgangsprodukt heraus. Zur Reinigung wurde die Substanz 2 mal bei 65° i. Hochvak. sublimiert, wobei die jeweils zuerst abgeschiedenen Kristalle verworfen wurden. Ausb. 164 mg (31%, bez. auf abgespaltenes CO). Die roten Kristalle schmelzen bei 75° (Kofler-Bank). Gut löslich in Alkoholen, Äthern und aromat. Kohlenwasserstoffen, in Heptan und Wasser schwer.

$C_5H_5Mn(CO)_2C_2H_7N$ (221.1) Ber. C 48.88 H 5.47 N 6.36 Mn 24.84
Gef. C 48.62 H 5.23 N 6.75 Mn 25.30

4. *Trimethylamin-cyclopentadienylmangantricarbonyl*: 668 mg (3.3 mMol) $C_5H_5Mn(CO)_3$ und 6 ccm 30-proz. wäsr. $N(CH_3)_3$ -Lösung wurden in 20 ccm Methanol bis zur Abspaltung

⁸⁾ W. STROHMEIER und K.L. GERLACH, Chem. Ber. 94, 398 [1961].

von 90% eines Moläquiv. CO bestrahlt. Die rote Reaktionslösung wurde im Rotationsverdampfer zur Trockne gebracht und das Rohprodukt i. Hochvak. getrocknet. Rohausb. 368 mg (52%, bez. auf abgespaltenes CO). Zur Reinigung mußte die Substanz 4mal i. Hochvak. bei 55° sublimiert werden, wobei jeweils die zuerst abgeschiedenen Kristalle verworfen wurden. Da sich die Verbindung bei der Sublimation teilweise zersetzt, wurden nur 40 mg reines Produkt erhalten. Die roten Kristalle schmelzen bei 77° (Kofler-Bank) und sind unter teilweiser Zers. bei 55° i. Hochvak. sublimierbar. Gut löslich in Alkoholen, Äthern und aromat. Kohlenwasserstoffen, mäßig in Heptan und schwer in Wasser.

$C_5H_5Mn(CO)_2C_3H_9N$ (235.1) Ber. C 51.08 H 6.00 N 5.96 Mn 23.4
Gef. C 50.79 H 5.76 N 5.98 Mn 23.0

5. *Pyrrolidin-cyclopentadienylmangandicarbonyl*: 523 mg (2.6 mMol) $C_5H_5Mn(CO)_3$ und 3 ccm (36.0 mMol) *Pyrrolidin*, gelöst in 20 ccm Heptan, wurden bis zur Abspaltung von 100% eines Moläquiv. CO bestrahlt. Man brachte die Lösung im Rotationsverdampfer zur Trockne und sublimierte das Ausgangsprodukt i. Hochvak. bei 40° aus dem Rückstand heraus. Der Rückstand wurde in 20 ccm Methanol gelöst, filtriert und das Filtrat in 100 ccm Wasser, dem 3 Tropfen konz. Salzsäure zugesetzt waren, gegossen. Das ausgefallene Produkt wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet, mit Heptan gewaschen und i. Hochvak. bei 40° getrocknet. Ausb. 260 mg (41%, bez. auf abgespaltenes CO). Die gelborangefarbenen Nadeln schmelzen bei 86° (Kofler-Bank) und lassen sich nicht sublimieren. Gut löslich in Äthern, Alkoholen und aromat. Kohlenwasserstoffen, mäßig in Heptan und sehr schwer in Wasser.

$C_5H_5Mn(CO)_2C_4H_9N$ (247.2) Ber. C 53.45 H 5.71 N 5.67 Mn 22.22
Gef. C 53.52 H 5.46 N 5.95 Mn 21.80

6. *2.5-Dimethyl-pyrrolidin-cyclopentadienylmangandicarbonyl*: 583 mg (2.8 mMol) $C_5H_5Mn(CO)_3$ und 1 ccm (12.0 mMol) 2.5-Dimethyl-pyrrolidin wurden in 24 ccm THF bis zur Abspaltung von 60% eines Moläquiv. CO bestrahlt. Die rote Lösung versetzte man mit 5 ccm Wasser und engte im Rotationsverdampfer i. Vak. bei 50° ein. Das rote Öl wurde mit 10 ccm halbkonz. Salzsäure versetzt, die Emulsion 2mal mit 20 ccm Benzol ausgeschüttelt, die Benzolphase mit Na_2SO_4 getrocknet und das Benzol abgezogen. Nach Versetzen des erhaltenen rotbraunen Öls mit einigen Tropfen Petroläther (50–70°) wurde auf –80° gekühlt. Die ausgeschiedenen Kristalle wurden abgenutscht und i. Hochvak. bei 40° getrocknet. Rohausb. 170 mg (36%, bez. auf abgespaltenes CO). Zur Reinigung wurden 100 mg Rohprodukt in 10 ccm Heptan bei 45° gelöst; nach Filtrieren der warmen Lösung und Kühlen auf –30° schieden sich feine, rote Kristalle ab, die bei 45° i. Hochvak. getrocknet wurden. Schmp. 70°; die Löslichkeitsverhältnisse entsprechen denen der Pyrrolidinverbindung.

$C_5H_5Mn(CO)_2C_6H_{13}N$ (275.2) Ber. C 56.73 H 6.59 N 5.09 Mn 19.96
Gef. C 56.76 H 6.57 N 5.39 Mn 20.20

7. *Ammoniak-cyclopentadienylmangandicarbonyl*: 334 mg (1.6 mMol) $C_5H_5Mn(CO)_3$ in 25 ccm Heptan wurden unter Durchleiten von NH_3 6 Stdn. (Vorschaltung eines Wärmefilters) bestrahlt, wobei das Substitutionsprodukt ausfiel und das Küvettenfenster mehrmals mit einem Magnetrührer gesäubert werden mußte. Die Reaktionslösung wurde auf –40° gekühlt, das ausgefallene Produkt abgenutscht, mehrmals mit kaltem Heptan, dann mit verd. Salzsäure und Wasser gewaschen und anschließend 15 Min. i. Hochvak. bei 40° getrocknet. Ausb. 50 mg (15%, bez. auf eingesetztes $C_5H_5Mn(CO)_3$). Die orangefarbene, unbeständige Verbindung hat keinen Schmelzpunkt. Die Löslichkeit entspricht derjenigen der Pyrrolidinverbindung.

$C_5H_5Mn(CO)_2H_3N$ (194.0) Ber. C 43.54 H 4.17 N 7.26 Mn 28.45
Gef. C 42.87 H 4.25 N 7.21 Mn 28.20

8. *Versuche zur Herstellung von Triäthylamin-cyclopentadienylmangandicarbonyl:* Bei Bestrahlung einer Lösung von $C_5H_5Mn(CO)_3$ und Triäthylamin in Heptan (Benzol, Methanol, Äther) wurde CO abgespalten. Trotz Variieren der Reaktionsbedingungen ließ sich jedoch keine definierte Verbindung aus der Lösung isolieren, obwohl deren IR-Spektrum völlig denjenigen der isolierten Aminderivate von $C_5H_5Mn(CO)_3$ entspricht. Daß in der Reaktionslösung $C_5H_5Mn(CO)_2N(C_2H_5)_3$ vorlag, war indirekt durch Donatorenaustausch nachweisbar. Setzte man nämlich zur bestrahlten Lösung z. B. Piperidin (Pip) zu, so ließ sich $C_5H_5Mn(CO)_2Pip$ isolieren.

9. *Photochemische Reaktion von $C_5H_5Mn(CO)_3$ mit Sauerstoffdonatoren:* 334 mg (1.6 mMol) $C_5H_5Mn(CO)_3$, gelöst in jeweils 25 ccm der in der Tabelle angegebenen Sauerstoffverbindungen, wurden bis zur Abspaltung von 50% eines Moläquiv. CO bestrahlt. Nach Versetzen der Reaktionslösung mit 500 mg $P(C_6H_5)_3$ wurde das durch Donatorenaustausch gebildete $C_5H_5Mn(CO)_2P(C_6H_5)_3$ isoliert und identifiziert. Nur mit Tetrahydrofuran ließ sich bei -70° instabiles, gelbes $C_5H_5Mn(CO)_2C_4H_8O$ fassen, das sich aber bei Raumtemperatur, auch lösungsmittelfeucht, sofort unter Abspaltung von THF zersetzte.

10. *Chinolin-cyclopentadienylmangandicarbonyl:* Die Suspension aus 429 mg (2.1 mMol) $C_5H_5Mn(CO)_3$ und 500 mg (3.9 mMol) Chinolin in 15 ccm Methanol/10 ccm Wasser wurde bis zur Abspaltung von 95% eines Moläquiv. CO bestrahlt, mit 10 ccm Wasser versetzt, die feinkörnige, braunrote Substanz abfiltriert, mit Wasser gewaschen und i. Hochvak. bei 50° getrocknet. Ausb. 293 mg (50%, bez. auf abgespaltenes CO). Die hydrophobe Substanz zersetzt sich bei 120° und löst sich mit roter Farbe in organischen Lösungsmitteln.

$C_5H_5Mn(CO)_2C_9H_7N$ (305.2) Ber. C 62.96 H 3.94 N 4.59 Mn 18.0

Gef. C 63.55 H 4.03 N 4.72 Mn 18.3