Arsenverbrückte zweikernige Mn(CO)₄Br-Komplexe

Arsenic Bridged Dinuclear Mn(CO)₄Br Complexes

Michael Börner, Rainer Müller und Heinrich Vahrenkamp*

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg, Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

Z. Naturforsch. **35b**, 1391–1394 (1980); eingegangen am 25. Juni 1980

Ligand Bridged Dinuclear Complexes, Substitution, Reactivity

In Mn(CO)₅Br one or two CO groups could be replaced by Me₂AsCl. From Me₂AsCl–Mn(CO)₄Br with carbonyl metalates, or from Mn(CO)₅Br with organometal dimethylarsenides, the arsenic bridged dinuclear complexes L_nM–AsMe₂–Mn(CO)₄Br with L_nM = CrCp(CO)₃, MoCp(CO)₃, WCp(CO)₃, and Mn(CO)₅ were obtained. Upon attempts to convert these to metal-metal bonded compounds the Cr–As–Mn complex decomposed whereas the Mn–As–Mn complex was spontaneously converted to (CO)₄Mn[μ–AsMe₂, μ–Br]Mn(CO)₄.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über die Bildung und Lösung von Metall–Metall-Bindungen [1, 2] haben wir bisher meist monofunktionelle Baugruppen miteinander umgesetzt. Günstiger für die Aggregation zu Mehrkernkomplexen bzw. den Auf- und Abbau von Clustern sollten jedoch Organometall-Einheiten bzw. Brückenliganden mit mehreren reaktiven Zentren sein. Als solche haben sich bifunktionelle Liganden [3, 4] bzw. Metallocarbonyle [5, 6] bewährt. Die vorliegende Arbeit beschreibt nun einige Reaktionen eines Komplexes, der sowohl am Zentralatom als auch am Liganden eine funktionelle Gruppe trägt.

Reaktionen

Ausgangspunkt der Umsetzungen war der oktaedrische Mangankomplex (1). Dieser vereinigt eine ausreichende thermische Stabilität mit der Möglichkeit der CO-Substitution unter moderaten Bedingungen. Dazu war bekannt, daß sich auch funktionelle Liganden in 1 einbringen lassen [7, 8]. Wir setzten 1 deshalb mit dem zur Mehrkernkomplexsynthese geeigneten funktionellen Liganden Me₂AsCl um. Dabei bildeten sich leicht und stufenweise die Mono- und Disubstitutionsprodukte 2 und 3. Diese sind bis über 100 °C thermisch stabil, und 2 läßt sich sublimieren. Nach den Spektren (s. u.) ist 2 ein *cis*-Isomeres, während 3 als Gemisch der *fac*- und *mer-trans*-Isomeren anfiel, die durch Auslese der Kristalle z.T. voneinander getrennt werden konnten.

Unsere bisherigen Untersuchungen an 2 und davon abgeleiteten Verbindungen haben ergeben, daß von den zwei reaktiven Zentren bevorzugt die Arseneneinheit umgesetzt wird, während die Mn–Br-Einheit demgegenüber relativ inert ist. So reagierten Carbonylmetallate nur unter Chlorid-Substitution mit 2. Mit den Metallaten 4a–c entstanden als isolierbare Produkte die Zweikernkomplexe 5a–c, während das mit 4d zu erwartende 5d sich auch bei tiefer Temperatur durch Weiterreaktion einer Identifizierung entzog. Einen alternativen Weg zu diesen Zweikernkomplexen stellte die Umsetzung von 1 mit Organometall-Dimethylarseniden [9, 10] dar. Dieser Weg wurde für 5b und c aus 1 und Cp(CO)₃M–AsMe₂ (M = Mo, W) realisiert. Die Gesamtausbeute, bezogen auf die primär eingesetzten Carbonylmetall-Vorstufen, war für beide Wege vergleichbar groß. Die Zweikernkomplexe 5a–c sind gelb bis braun gefärbt, in organischen Lösungsmitteln mäßig bis gut löslich und im festen Zustand luftstabil.

Auf zwei Wegen wurde versucht, die Verbindungen 5 zur weitergehenden Mehrkernkomplexsynthese zu nutzen. Zunächst wurden an 5b und c Reduktionen mit Na/K-Legierung vorgenommen in

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. Vahrenkamp.

der Absicht, durch Ausnutzung der Mn–Br-Funktionalität zu den zweikernigen Carbonylmetallaten **6** zu kommen. Diese Reduktionen verliefen jedoch nicht in der gewünschten Weise. Zusätzlich zur Mn–Br-Bindung wurde die Mo–As- bzw. W–As-Bindung reduktiv gespalten, und als Reaktionsprodukte verblieben die Carbonylmetallate **4b** bzw. **c** und der Zweikernkomplex **7** [11]. Diese M–As-Spaltungen entsprechen unseren Erfahrungen bei der Reduktion einfacher arsenverbrückter Zweikernkomplexe [12].

Auch Aggregation unter Ausbildung von Metall–Metall-Bindungen konnte mit den Komplexen **5** nicht erzielt werden. **5a** als Vertreter der Gruppe **5a–c** wurde bei thermischer oder photochemischer Belastung zerstört. Und anstelle des nicht isolierbaren **5d** wurde das Folgeprodukt **8** erhalten. Die neue Verbindung **8** ist ein Vertreter der noch relativ kleinen Klasse von Zweikernkomplexen mit zwei verschiedenen Brückenliganden, die bevorzugt beim Mangan aufgefunden wurden [13, 14]. Sie wurde unabhängig von uns in der Arbeitsgruppe von J. Grobe erhalten [15]. Zur Bildung von **8** muß angenommen werden, daß der nucleophile Bromligand in der Zwischenstufe **5d** an der labilen Mn(CO)₅-Einheit eine CO-Gruppe unter Ringschluß substituiert. Das mäßig gut lösliche **8** ist thermisch und oxidativ erstaunlich stabil.

Das Ausbleiben von Metall–Metall-Verknüpfungen ausgehend von den Komplexen **5** kann mit ihrer hohen Ligandenzahl korreliert werden [16]. So verlief auch bei den mit **5** verwandten Komplexen, die anstelle der Mn(CO)₄Br-Einheit die M(CO)₅-Einheit (M = Cr, Mo, W) besitzen, die Thermolyse oder Photolyse nicht in dem hier gewünschten Sinne [17]. Die doppelte Reaktivität der Ausgangsverbindung **2** scheint deshalb nur von geringem Vorteil für die Mehrkernkomplexsynthese zu sein.

Spektren und Struktur

Die IR- und NMR-Daten der neuen Komplexe sind in Tab. I zusammengefaßt. Sie sind in allen Fällen mit den angenommenen Konstitutionen in Einklang. Die IR-Spektren belegen für alle Mn(CO)₄Br-Komplexe durch das Auftreten von vier CO-Banden die *cis*-Anordnung der Brom- und Arsenliganden. Sie ermöglichen durch die Bandenintensitäten [18] die Unterscheidung der *fac*- und *mer-trans*-Isomeren von **3**. Für die Zweikernkomplexe **5** erlauben sie die Separierung der Banden für die Einheiten Mn(CO)₄ [18] und MCp(CO)₃ [17]. Und für den Vierringkomplex **8** belegen sie durch Bandenzahl und -Intensität, die denen der einfachen Komplexe [(CO)₄Mn-μ-X]₂ [11, 19] entsprechen, die mm-Symmetrie der Verbindung.

Die NMR-Signale der Me₂AsCl-Komplexe liegen im üblichen Bereich [20, 21]. Dies gilt auch für die der Zweikernkomplexe **5** [17]. Das *fac*-Isomere des disubstituierten Komplexes **3** zeigt zwei NMR-Signale, weil die beiden Methylgruppen jedes einzelnen AsMe₂Cl-Liganden auch bei freier Drehbarkeit um die Mn–As-Bindung stets chemisch nicht-äquivalent sind [18]. Das NMR-Signal von **8** liegt nahe bei dem von **7** (in Benzol δ = 1,22) und belegt

Tab. I. IR (Cyclohexan, cm^{−1})- und NMR (Benzol, int. TMS, ppm)-Daten der neuen Komplexe.

Komplex	ν(CO)	δ(AsMe ₂)	δ(Cp)
2	2103 s 2024 m 2021 sst 1988 m	1,60	
<i>fac</i> - 3	2045 st 1974 st 1950 m	1,71, 1,66	
<i>mer-trans</i> - 3	2050 s 1964 sst 1943 m	1,73	
5a	Mn(CO) ₄ : 2078 s 2012 sst 1998 sst 1964 m	1,62	4,23
	CrCp(CO) ₃ : 1954 st 1946 m 1938 st		
5b	Mn(CO) ₄ : 2080 m 2028 sst 2010 m 1957 st	1,65	4,82
	MoCp(CO) ₃ : 1998 sst 1968 st 1941 sst		
5c	Mn(CO) ₄ : 2080 m 2025 sst 2010 m 1952 st	1,72	4,85
	WCp(CO) ₃ : 1998 sst 1960 st 1931 sst		
8	2070 m 2012 sst 1960 st	1,28	

erneut die Verwandtschaft von **8** mit den einfachen $[(\text{CO})_4\text{Mn}-\mu\text{-X}]_2$ -Verbindungen. Die Identität von **8** wurde zusätzlich durch ein FD-Massenspektrum abgesichert.

Experimenteller Teil

Die allgemeinen experimentellen Techniken waren wie beschrieben [22]. Die Ausgangsverbindungen wurden nach Literaturvorschriften dargestellt.

Bromo-tetracarbonyl(chlordimethylarsin)mangan (2)

2,0 g (7,3 mmol) **1** und 1,4 g (10,0 mmol) Me_2AsCl wurden in 50 ml Benzol bei 20 °C 16 h gerührt. Dann wurden flüchtige Bestandteile i. Vak. entfernt und fraktioniert sublimiert. Als zweite Fraktion (nach etwas **1**) sublimierten bei 40 °C/0,1 Torr 2,2 g (78%) gelbes **2** vom Schmp. 56–59 °C.

$\text{C}_6\text{H}_6\text{AsBrClMnO}_4$ (387,3)

Ber. C 18,61 H 1,56 Hal 29,78,

Gef. C 18,77 H 1,42 Hal 29,89.

Molmasse 392 (dampfdruckosmetrisch).

Bromo-tricarbonylbis(chlordimethylarsin)mangan (3)

2,05 g (7,4 mmol) **1** und 2,8 g (20 mmol) Me_2AsCl wurden in 40 ml Benzol 48 h bei 60 °C gerührt. Dann wurde filtriert, i. Vak. zur Trockne eingeeengt und in möglichst wenig Hexan gelöst. Bei –30 °C kristallisierten 2,0 g (51%) von **3**, das aus fac-**3** in Form orangeroter Nadeln vom Schmp. 83–85 °C und mer-trans-**3** in Form gelber Blättchen vom Schmp. 100–101 °C im ungefähren Mengenverhältnis 3:1 bestand. Die Isomeren konnten unter der Lupe mechanisch getrennt werden, ihr Mengenverhältnis ließ sich durch Erwärmen in Lösung nicht verändern.

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{As}_2\text{BrCl}_2\text{MnO}_3$ (499,8)

Ber. C 16,82 H 2,42 Hal 30,18,

fac-**3** Gef. C 17,20 H 2,48 Hal 31,21,

mer-trans-**3** Gef. C 17,10 H 2,47 Hal 31,20.

Molmasse 480 (dampfdruckosmetr.).

(Bromotetracarbonylmangan)tricarbonylcyclopentadienyl- μ -(dimethylarsenido)-chrom (5a) bzw. -molybdän (5b) bzw. -wolfram (5c)

0,33 g (0,84 mmol) **2** und 0,19 g (0,84 mmol) $\text{NaCrCp}(\text{CO})_3$ in 10 ml THF wurden 24 h bei 20 °C gerührt. Nach Einengen i. Vak. zur Trockne wurde mit Benzol über eine wassergekühlte 2 cm $\times$ 40 cm-Kieselgel-Säule chromatographiert. Nach etwas **8** fielen als zweite Fraktion 0,20 g (44%) gelbes **5a** vom Schmp. 122–124 °C (Zers.) an.

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{AsBrCrMnO}_7$ (553,0)

Ber. C 30,41 H 2,01 Br 14,45,

Gef. C 30,79 H 2,05 Br 14,15.

5b wurde analog aus 0,40 g (1,0 mmol) **2** und 0,35 g (1,3 mmol) $\text{NaMoCp}(\text{CO})_3$ erhalten. Es kam

bei der Chromatographie mit Benzol/Hexan (1:1) nach etwas **2** und $[\text{MoCp}(\text{CO})_3]_2$ als dritte Fraktion von der Säule. Ausbeute 0,12 g (20%) braune Kristalle vom Schmp. 160–163 °C (Zers.).

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{AsBrMnMoO}_7$ (596,9)

Ber. C 28,17 H 1,86 Br 13,39 Mn 9,20,

Gef. C 28,43 H 1,71 Br 13,61 Mn 9,05.

5c wurde wie **5a** aus 0,19 g (0,5 mmol) **2** und 0,21 g (0,6 mmol) $\text{NaWCp}(\text{CO})_3$ dargestellt. Chromatographie mit Benzol ergab **5c** als zweite Fraktion nach etwas **8**: 0,13 g (38%) braune Kristalle vom Schmp. 107–109 °C (Zers.).

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{AsBrMnO}_7\text{W}$ (684,9)

Ber. C 24,55 H 1,62 Mn 8,02,

Gef. C 24,69 H 1,65 Mn 8,20.

Molmasse 757 (dampfdruckosmetrisch).

Darstellung von 5b und c aus 1 und Organometalldimethylarseniden

0,76 g (2,8 mmol) **1** wurden in 100 ml Benzol mit 0,91 g (2,6 mmol) $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}-\text{AsMe}_2$ bzw. 1,14 g (2,6 mmol) $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{W}-\text{AsMe}_2$ 18 h gerührt. Dann wurden alle flüchtigen Bestandteile einschließlich **1** unter leichtem Erwärmen i. Hochvak. entfernt. Der Rückstand wurde in möglichst wenig heißem Benzol gelöst, die Lösung heiß filtriert und erkalten gelassen. Dabei kristallisierten 0,96 g (62%) **5b** bzw. 1,07 g (60%) **5c** aus.

Reduktion von 5b und c

Je 1 mmol der Zweikernkomplexe wurden in 100 ml THF gelöst und mit 1 g Na/K-Legierung heftig gerührt. Nach 2 h wurde von entstandenen Zersetzungsprodukten abfiltriert und i. Hochvak. zur Trockne eingeeengt. Der Rückstand wurde in 50 ml Benzol mit Ultraschall suspendiert. Nach Filtration verblieben auf dem Filter je 0,5–0,7 mmol (50–70%) der Carbonylmetallate **4b** bzw. **c** (IR-spektroskopisch identifiziert). Einengen der Benzollösung zur Trockne hinterließ 0,2–0,3 mmol (40 bis 60%) verunreinigtes **7** (NMR-spektroskopisch identifiziert).

Thermolyse von 5a

0,02 g (0,04 mmol) **5a** in 2 ml Benzol wurden 24 h auf 50 °C erhitzt. Dabei entfärbte sich die Lösung, und es entstand ein dunkelgrüner unlöslicher Niederschlag. Ein NMR-Spektrum der Lösung zeigte außer der C_6H_6 -Resonanz keine Signale mehr.

Photolyse von 5a

0,02 g (0,04 mmol) **5a** in 2 ml Benzol in einem Duranglasgefäß wurden unter reduziertem Druck (≈ 100 Torr) mit einem Hg-Hochdruckbrenner bestrahlt. NMR-Kontrolle zeigte, daß **5a** in etwa 30 min verbraucht wurde. Es bildete sich ein grünbrauner unlöslicher Niederschlag, und die Lösung

zeigte nur das NMR-Signal von 8 in geringer Intensität.

(μ -Bromo-tetracarbonyl- μ -dimethylarsenido-mangan)-tetracarbonylmangan (8)

0,30 g (0,77 mmol) 2 und 0,21 g (0,88 mmol) 4d wurden in 10 ml THF 2 h bei 0 °C gerührt. Es wurde i. Vak. zur Trockne eingengt und der Rückstand mit Benzol/Hexan (1:1) über eine 2 cm $\times$ 40 cm Kieselgel-Säule bei Wasserkühlung chromatographiert. Nach wenig $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ kam 8 als zweite

Fraktion von der Säule. Einengen der Lösung auf 10 ml und Kühlen auf 0 °C ergaben 0,31 g (77%) orangerotes kristallines 8 vom Schmp. 85 °C.

$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{AsBrMn}_2\text{O}_8$ (518,9)

Ber. C 23,15 H 1,16 Br 15,40,

Gef. C 23,70 H 1,02 Br 15,44.

Molmasse 518 (FD-MS).

Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Herrn Dr. K. Steinbach, Marburg, für das Massenspektrum.

- [1] Vgl. H. J. Langenbach und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **112**, 3773 (1979) sowie darin zitierte Arbeiten.
- [2] Vgl. M. Börner und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **111**, 2190 (1978) sowie darin zitierte Arbeiten.
- [3] R. LalDe, J. v. Seyerl und G. Huttner, J. Organomet. Chem. **178**, 319 (1979).
- [4] F. Richter, H. Beurich und H. Vahrenkamp, J. Organomet. Chem. **166**, C 5 (1979).
- [5] R. Bender, P. Praunstein, Y. Dusauroy und J. Protas, Angew. Chem. **90**, 637 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **17**, 596 (1978).
- [6] A. Trenkle und H. Vahrenkamp, J. Organomet. Chem. **155**, C 51 (1978).
- [7] R. J. Angelici, F. Basolo und A. J. Poë, J. Am. Chem. Soc. **85**, 2215 (1963).
- [8] E. Schädel und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **107**, 3850 (1974).
- [9] W. Malisch und M. Kuhn, Angew. Chem. **86**, 51 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **13**, 84 (1974).
- [10] R. Müller und H. Vahrenkamp, J. Organomet. Chem. **150**, C 11 (1978).
- [11] R. J. Hayter, J. Am. Chem. Soc. **86**, 823 (1964).
- [12] Th. Madach und H. Vahrenkamp, Z. Naturforsch. **34b**, 1195 (1979).
- [13] J. Grobe und F. Kober, J. Organomet. Chem. **29**, 295 (1971).
- [14] H. Schäfer, Z. Naturforsch. **33b**, 351 (1978).
- [15] J. Grobe, vorgetragen auf dem 2. International Symposium on Inorganic Ring Systems, Göttingen, 21.–24. 8. 1978.
- [16] E. Röttinger und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **111**, 2199 (1978).
- [17] R. Müller und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **110**, 3910 (1977).
- [18] R. H. Reimann und E. Singleton, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1973**, 841.
- [19] E. W. Abel, J. Dalton, I. Paul, J. G. Smith und F. G. A. Stone, J. Chem. Soc. A **1968**, 1203.
- [20] W. Ehrl und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **104**, 3261 (1971).
- [21] W. Ehrl, R. Rinck und H. Vahrenkamp, J. Organomet. Chem. **56**, 285 (1973).
- [22] E. Keller und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **112**, 2347 (1979).