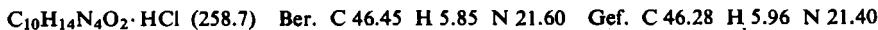


butyraldehyd-*p*-nitrophenylhydrazen-hydrochlorids aus, Ausb. 1.1 g; Schmp. 217° (Zers.) (Lit.<sup>14)</sup>: 218°), Mischprobe: 217° (Zers.).



Zur weiteren Charakterisierung des Tripyrrolins werden nach KRIMM<sup>14)</sup> 0.4 g davon mit Salzsäure neutralisiert und mit 0.8 g *o*-Aminobenzaldehyd in 250 ccm Citratpuffer-Lösung (22 g Citronensäure und 8.5 g Natriumhydroxyd auf 1 l Wasser) kondensiert. Es entsteht die von KRIMM beschriebene Orangefarbe. Mit 1.8 g feingepulverter Pikrinsäure fällt nach einigen Stunden das orangefarbene 2,3-Trimethylen-1,2-dihydro-chinazoliniumpikrat in einer Ausbeute von 0.75 g, Schmp. 170° (Lit.: 173<sup>14)</sup>, 170–171<sup>13)</sup>), nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol Schmp. 168°. Das authent. Material, von Prof. SCHÖPF zur Verfügung gestellt, schmolz ebenfalls bei 168°, Mischprobe bei 167°. Die Analyse liefert etwas zu hohe CH-Werte, offenbar infolge partiellen Pikrinsäure-Verlustes.



WALTER HIEBER und WALTER FREYER

## Über phosphinsubstituierte Mangancarbonyle<sup>1)</sup>

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München  
(Eingegangen am 19. Juni 1959)

Herrn Kollegen Cl. Schöpf in Freundschaft zum 60. Geburtstag gewidmet

Reaktionen des Mangancarbonyls mit Phosphinen führen zu Monosubstitutionsprodukten, entspr.  $Mn(CO)_4PR_3$ , die je nach der Natur des Restes R einkernig oder zweikernig gebaut sind. Einkernige, paramagnetische Verbindungen leiten sich von Triphenyl- oder Triethylphosphin und den homologen Arsenen und Stibinen ab, während mit Tricyclohexylphosphin und Triphenylphosphit diamagnetische, zweikernige Derivate entstehen; in Lösung ist häufig ein temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen der monomeren und der dimeren Form anzunehmen. Auf Grund von IR-Spektren und Dipolmessungen wird der räumliche Bau der Verbindungen erörtert.

Neben den ausführlich beschriebenen Substitutionsreaktionen der Manganpentacarbonylhalogenide<sup>2)</sup> ist es auch möglich, im Mangancarbonyl selbst Kohlenoxyd durch die gleiche Anzahl anderer Komplexliganden zu ersetzen. Solche Substitutionsreaktionen unter Beibehaltung der Oxydationszahl 0 des Zentralatoms geben vor

<sup>1)</sup> 103. Mitteil. über Metallcarbonyle. — 102. Mitteil.: W. HIEBER und K. ENGLERT, Z. anorg. allg. Chem. 300, [1959], im Druck.

<sup>2)</sup> W. HIEBER und W. SCHROPP JR., Z. Naturforsch. 14b, 460 [1959]; E. W. ABEL und G. WILKINSON, J. chem. Soc. [London] 1959, 1501.

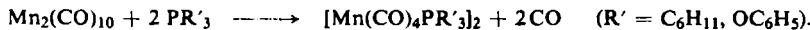
allem Verbindungen des 3-wertigen Phosphors (Phosphine, Phosphorigsäureester) sowie seine Homologen, Arsine und Stibine.

Mit *aliphatischen*, *cycloaliphatischen* und *aromatischen tertären Phosphinen* reagiert Mangancarbonyl in indifferenten Mitteln bei energischen Bedingungen unter Substitution von 1 Mol Kohlenoxyd pro Atom Mangan. Die Umsetzung gemäß



entspricht damit derjenigen des Kobalttetracarbonyls, die unter bestimmten Bedingungen<sup>4)</sup> zum  $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PR}_3]_2$  führt. Jedoch muß man die Substitutionsprodukte des Mangancarbonyls mit Triphenyl- und Triäthyl-phosphin sowie mit Triphenylarsin und -stibin auf Grund von Molekulargewichtsbestimmungen und magnetischen Messungen einkernig formulieren. Sie erweisen sich als paramagnetisch, entspr. einem ungepaarten Elektron.

Mit Tricyclohexylphosphin und Triphenylphosphit reagiert Mangancarbonyl gleichfalls unter Substitution von 1 Mol CO/Mn zu einer Tetracarbonyl-Verbindung, entspr.



Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol führen zum Unterschied der eben genannten Derivate zu einer dimeren Struktur. Erwartungsgemäß wurde für diese Verbindungen Diamagnetismus festgestellt.

Die gelben Xylo-Lösungen der Substanzen werden beim Erwärmen oberhalb 100° intensiv rot. Dies beruht jedenfalls auf einem Dissoziationsgleichgewicht gemäß



Durch magnetochemische Untersuchungen der Lösungen dieser beiden Verbindungen in Xylo bei entsprechend hoher Temperatur wird dies bestätigt.

Die Reaktionen des Mangancarbonyls mit *Triphenyl-arsin* und -*stibin* verlaufen infolge des geringeren Dipolmoments dieser Komplexliganden wesentlich träger und bei weitem nicht quantitativ. Die entstehenden Produkte  $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  und  $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  sind auch weniger temperatur- und luftbeständig als die entsprechenden Phosphorverbindungen.

Alle beschriebenen Substanzen sind orangerot bis gelb. Sie zeichnen sich durch verhältnismäßig große Beständigkeit aus. Ihre Löslichkeit in organischen Mitteln ist ähnlich der des Carbonyls.

#### STRUKTUR- UND BINDUNGSVERHÄLTNISSE

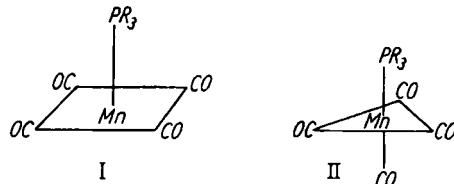
(Nach Arbeiten von O. VOHLER, G. FAULHABER und W. BECK)

Tab. 1 enthält die wesentlichen Ergebnisse der IR-spektroskopischen Untersuchung. Für die *monomeren*, *paramagnetischen Verbindungen*  $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  und  $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  können Strukturen mit tetragonal-pyramidaler ( $\text{C}_{4v}$ ) (I) oder

<sup>3)</sup> W. HIEBER und G. WAGNER, Z. Naturforsch. **12b**, 479 [1957].

<sup>4)</sup> W. HIEBER und W. FREYER, Chem. Ber. **91**, 1230 [1958].

trigonal-bipyramidaler ( $C_{3v}$ ) (II) Umgebung des zentralen Mn-Atoms diskutiert werden:



Bei Struktur I wären nur 2 IR-aktive C—O-Valenzschwingungen ( $A_1 + E$ ) zu erwarten, während das Modell II 3 solche Schwingungen ( $2A_1 + E$ ) fordert. Tatsächlich heben sich in den IR-Spektren der in  $CCl_4$  gelösten Substanzen im  $5\mu$ -Gebiet 3 intensive Banden von 4 bzw. 3 weiteren (Kombinationsschwingungen?) mit

Tab. 1. C—O-Valenzschwingungsbanden in  $CCl_4$ -Lösung

Substanz	$\text{cm}^{-1}$	2100	2000	$\leftarrow \bar{\nu} (\text{cm}^{-1})$
$\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	1961 ss; * 1977 w (sh) 1986 w 2010 s 2028 w 2057 ww 2097 s			
$\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	1951 ss 1977 ss 2011 s 2052 w 2076 w 2092 ww			
$[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3]_2$	1946 ss 1974 w(b) 2000 s 2015 w(b) 2087 w			
$[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_2$	1961 w(sh) 1982 ss 2005 ss 2027 s 2040 w 2053 ww(sh) 2076 w 2106 w			

\* ss = sehr stark; s = stark; w = schwach; ww = sehr schwach; (b) = breit; (sh) = Schulter.

wesentlich geringerer Intensität ab, so daß bei diesen Verbindungen Struktur II (trigonale Bipyramide) angenommen werden kann. Dabei sind die intensiven CO-Valenz-

schwingungsbanden von  $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  im Vergleich zu der Phenylverbindung nach höheren Frequenzen verschoben. Dies läßt sich zwanglos erklären, wenn man annimmt, daß bei der Äthylverbindung der polaren Grenzform  $\text{Mn}^{\ominus}\leftarrow\text{P}^{\oplus}$  größeres Gewicht zukommt als bei der Phenylverbindung; mit dem geringeren Mn-P-Doppelbindungsanteil geht eine Aufrichtung der CO-Dreifachbindung konform. In guter Übereinstimmung mit diesen theoretischen Überlegungen steht das gegenüber der Phenylverbindung wesentlich höhere elektrische Moment von  $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ .

Bei den *dimeren, diamagnetischen Substitutionsprodukten*  $[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_2$  und  $[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3]_2$  liegen die Verhältnisse insofern komplizierter, als eine ganze Reihe verschiedener Strukturvorschläge gemacht werden kann, es aber nicht gelingt, die für diese jeweils geforderte Anzahl von IR-aktiven CO-Valenzschwingungen eindeutig im Spektrum zu identifizieren. Grundsätzlich sind Modelle mit Mn-Mn-Bindung sowie mit PR<sub>3</sub>- oder CO-Brücken möglich. Jedoch schließt die Frequenzlage der auftretenden CO-Valenzschwingungsbanden CO-Brücken aus. Ebenso dürfte eine hochsymmetrische Form der Raumgruppe D<sub>4h</sub> bzw. D<sub>4d</sub> (IR-aktive  $\nu_{\text{CO}}$ : 2(A<sub>2u</sub> + E<sub>u</sub>) bzw. 2(B<sub>2</sub> + E<sub>1</sub>)) wegen des auftretenden komplexen CO-Bandensystems ausscheiden. Auch das *Dipolmoment* von  $[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_2$  weist auf ein Modell geringerer Symmetrie hin, jedoch läßt es keine eindeutige Entscheidung für eine der möglichen Strukturen zu. Die Atompolarisation kann nämlich bei derartigen dimeren Komplexen, besonders solchen mit Brückengliedern, beträchtliche Werte annehmen<sup>5,6)</sup>.

Der ETHYL CORPORATION danken wir für die Überlassung wertvollen Ausgangsmaterials; ebenso sprechen wir der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMIE unseren verbindlichsten Dank für die Unterstützung unserer Arbeiten aus.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Umsetzungen wurden in Schlenk-Rohren von etwa 250 ccm Inhalt durchgeführt.

*Triphenylphosphin-tetracarbonyl-mangan:* Die Lösungsgemische von 536.6 mg (1.07 mMol) sublim. *Mangancarbonyl* und 1.67 g (6.3 mMol) *Triphenylphosphin* in 50 ccm absol. *p-Xylool* wurden eingefroren ( $-190^\circ$ ) und das Reaktionsgefäß evakuiert. Bei  $120^\circ$  läßt man 16 Stdn. reagieren. Nach dem Abkühlen wird das entbundene Kohlenoxyd bestimmt: Gef. 73.5 ccm CO (red.), entspr. 1.05 CO/Mn. Der filtrierten roten Reaktionslösung wird das Lösungsmittel i. Vak. entzogen. Die zurückbleibenden Kristalle werden nachhaltig mit kaltem Petroläther gewaschen, um das überschüss. Triphenylphosphin zu entfernen. Glänzende rote Nadeln (aus Benzol), Schmp.  $200^\circ$  (Zers.). Außer in kaltem Petroläther ist die Verbindung in den üblichen organischen Mitteln gut löslich.

$\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  (429.2) Ber. C 61.55 H 3.52 Mn 12.79 P 7.21

Gef. C 60.57 H 3.85 Mn 12.81 P 6.95 Mol.-Gew. 420 (in  $\text{C}_6\text{H}_6$ )

*Triäthylphosphin-tetracarbonyl-mangan:* Man läßt 821.5 mg (2.4 mMol) sublim. *Mangancarbonyl* und 1.2 g (10 mMol) *Triäthylphosphin* in 35 ccm absol. *p-Xylool* bei  $120^\circ$  reagieren. Nach etwa 6 Stdn. werden Lösungsmittel und überschüss. Phosphin i. Vak. abgezogen. Der

<sup>5)</sup> Dissertat. W. BECK, Techn. Hochschule München 1959.

<sup>6)</sup> Das elektrische Moment für  $[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_2$  in benzolischer Lösung von  $\mu_D = 2.67 \text{ D}$  kann jedoch auch auf eine bereits bei  $25^\circ$  geringe Dissoziation in paramagnetische Radikale zurückzuführen sein.

Rückstand wird mit kaltem Petroläther gewaschen und aus Benzol umkristallisiert; orangefarbene Nadeln, die sich in den meisten Lösungsmitteln gut lösen.

$\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  (285.1) Ber. C 42.12 H 5.30 Mn 19.26 P 10.86

Gef. C 41.93 H 5.37 Mn 19.10 P 10.59 Mol.-Gew. 269 (in  $\text{C}_6\text{H}_6$ )

*Bis-[tricyclohexylphosphin-tetracarbonyl-mangan]:* Man läßt 782.6 mg (2.4 mMol) sublim. *Mangancarbonyl* und 4.5 g (10 mMol) *Tricyclohexylphosphin* in 50 ccm absol. *p-Xylool* bei 120° 2 Stdn. reagieren. Dabei wird die Lösung dunkelrot. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. wäscht man mit Petroläther/Benzol (1:1) und kristallisiert aus Benzol um. Man erhält gut ausgebildete orangefarbene Nadeln, die in den meisten Lösungsmitteln in der Kälte nur schwer löslich sind.

[ $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ ]<sub>2</sub> (894.8) Ber. C 58.83 H 7.43 Mn 12.27 P 6.92

Gef. C 58.90 H 7.52 Mn 11.99 P 6.80

*Bis-[triphenylphosphit-tetracarbonyl-mangan]:* Man löst 661.8 mg (1.7 mMol) sublim. *Mangancarbonyl* und 2.25 g (6.5 mMol) *Phosphorigsäure-triphenylester* in 25 ccm absol. *p-Xylool*, friert mit flüss. Luft ein und evakuiert das Reaktionsgefäß. Nach dem Auftauen läßt man ca. 15 Stdn. bei 120° reagieren. Es wurden 73.0 ccm (red.) CO entbunden, entspr. 0.96 CO/Mn. Die zurückbleibende gelbe Lösung wird auf das doppelte Volumen mit Alkohol verdünnt und mit 50 ccm  $\text{N}_2$ -gesätt. Wasser versetzt. Nach einigen Stunden fallen zitronengelbe Nadeln aus, die gesammelt, zuerst mit wenig kaltem Alkohol und dann mit Petroläther gewaschen werden. Aus Alkohol/Wasser (1:1) kann umkristallisiert werden. Die Substanz ist außer in kaltem Petroläther in den meisten organischen Mitteln sehr gut löslich.

[ $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ ]<sub>2</sub> (954.5) Ber. C 55.36 H 3.18 Mn 11.50 P 6.49

Gef. C 55.56 H 3.26 Mn 11.31 P 6.30 Mol.-Gew. 1067

(in  $\text{C}_6\text{H}_6$ )

*Triphenylarsin-tetracarbonyl-mangan:* Man erhitzt eine Lösung von 1.0591 g (2.7 mMol) sublim. *Mangancarbonyl* und 3.3 g (14.0 mMol) *Triphenylarsin* in 50 ccm absol. *p-Xylool* 16–18 Stdn. auf 120°. Nach dem Erkalten wird filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Nicht umgesetztes *Mangancarbonyl* sublimiert aus dem Rückstand i. Hochvak. bei 50°, das überschüss. *Triphenylarsin* bei 110° heraus. Es hinterbleibt hauptsächlich die gewünschte Verbindung, verunreinigt durch wenig braune Zersetzungspprodukte und etwas *Triphenylarsin*. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus n-Pentan erhält man sie rein in hellorangefarbenen Kristallen, die in den gebräuchlichen organischen Mitteln gut, selbst in kaltem Petroläther noch merklich löslich sind.

$\text{Mn}(\text{CO})_4\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  (473.1) Ber. As 15.85 Mn 11.60

Gef. As 15.73 Mn 11.47 Mol.-Gew. 462 (in  $\text{C}_6\text{H}_6$ )

*Triphenylstibin-tetracarbonyl-mangan:* Man läßt 1.0088 g (2.6 mMol) sublim. *Mangancarbonyl* und 3.8 g (9.0 mMol) *Triphenylstibin* in 50 ccm absol. *p-Xylool* bei 90° 20 Stdn. reagieren (im Gegensatz zu den Reaktionen mit Phosphinen, Triphenylphosphit und Arsenen zersetzt sich das gebildete Produkt bei höherer Temperatur vollkommen). Die gelbe Reaktionslösung wird nach dem Erkalten filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Unverändertes *Mangancarbonyl* wird bei 50°, *Triphenylstibin* bei 90° i. Hochvak. absublimiert. Der Rückstand, eine blaßgelbe, ölige Substanz, kommt aus Petroläther in hellgelben Nadeln, die in den üblichen organischen Mitteln sehr gut, nur in kaltem n-Pentan etwas schwerer löslich ist.

$\text{Mn}(\text{CO})_4\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  (620.0) Ber. Mn 10.55 Sb 23.41

Gef. Mn 10.42 Sb 22.70 Mol.-Gew. 631 (in  $\text{C}_6\text{H}_6$ )

### Messung der Suszeptibilitäten

(nach Arbeiten von F. LUX und TH. KRUCK)

Die magnetischen Messungen wurden nach der früher<sup>7)</sup> beschriebenen Methode durchgeführt (Tab. 2).

Tab. 2. Magnetische Suszeptibilitäten

$T$	$\chi_g \cdot 10^{-6}$	$\chi_{\text{Mol}} \cdot 10^{-6}$	$\chi_{\text{Mol}}^{\text{korr.}} \cdot 10^{-6}$	$\chi_{\text{Mol}}^{\text{korr.}} \cdot T$
<b>Mn(CO)<sub>4</sub>P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub></b>				
287° K	1.99 ± 8%	856	1075	0.308
195° K	2.73 ± 8%	1173	1392	0.271
77° K	4.73 ± 6%	2035	2254	0.174
$\Theta = -114^\circ \text{ K}; \mu = 1.86 \text{ B. M.}$				
<b>Mn(CO)<sub>4</sub>P(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub></b>				
293° K	3.82 ± 3%	1087	1234	0.362
195° K	5.53 ± 2%	1575	1722	0.336
77° K	10.31 ± 1%	2939	3086	0.338
$\Theta = -64^\circ \text{ K}; \mu = 1.88 \pm 0.02 \text{ B. M.}$				
<b>[Mn(CO)<sub>4</sub>P(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub></b>				
292° K	0.146 ± 3.5%	41	313	
195° K	0.305 ± 3.5%	86	358	
77° K	0.763 ± 3%	214	486	
$\mu_{\text{eff.}}/\mu_0: 292^\circ \text{ K} = 0.86; 195^\circ \text{ K} = 0.75; 77^\circ \text{ K} = 0.55.$				
Die bei den verschiedenen Meßtemperaturen gefundenen kleinen effektiven Momente dürften auf die Dissoziation der Verbindung in 2 paramagnetische Radikale zurückzuführen sein.				
<b>[Mn(CO)<sub>4</sub>P(OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub></b>				
294.5° K	-0.382 ± 3%	-365		
195° K	-0.355 ± 2%	-339		
77° K	-0.355 ± 3%	-339		
<b>[Mn(CO)<sub>4</sub>P(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (in XyloL-Lösung)</b>				
416° K	2.20 ± 4.5%	984	1261	0.525
$\mu_{\text{eff.}}/\mu_0 = 2.06.$				
<b>[Mn(CO)<sub>4</sub>P(OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (in XyloL-Lösung)</b>				
393° K	1.50 ± 2.5%	716	954	0.375
$\mu_{\text{eff.}}/\mu_0 = 1.74.$				

### Messung der Dipolmomente

(nach Arbeiten von W. BECK)

Die elektrischen Momente wurden durch Messungen von Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$ , Dichte  $\rho$  und Brechungsindex  $n_D$  verdünnter Benzollösungen bei 25° bestimmt. Die Meßanordnung und das Verfahren zur Auswertung sind bereits früher beschrieben worden<sup>8)</sup> (Tab. 3).

### Bemerkungen zu den IR-Spektren

Die IR-Absorptionsspektren wurden mit einem Perkin-Elmer Infrarot-Doppelstrahl-Spektrometer Modell 21 mit LiF-Optik im Bereich von 4–6  $\mu$  aufgenommen. Die Substanzen wurden unter Luftausschluß vorbereitet und bei Raumtemperatur vermessen.

<sup>7)</sup> W. HIEBER und J. G. FLOSS, Z. anorg. allg. Chem. 291, 314 [1957].

<sup>8)</sup> W. HIEBER und G. WAGNER, Liebigs Ann. Chem. 618, 29 [1958] und die dort zit. Literatur.

Tab. 3. Dipolmomente

$w_2$	$\Delta\epsilon_{12}$	$\Delta\rho_{12}$	$\Delta\mu n_{12}^2$
<b>[Mn(CO)<sub>4</sub>P(OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub></b>			
0.00404	0.0043 <sub>7</sub>	0.0012 <sub>0</sub>	0.0012
0.00462	0.0052 <sub>5</sub>	—	0.0015
0.00919	0.0102 <sub>6</sub>	0.0024 <sub>9</sub>	0.0030
0.01007	0.0110 <sub>8</sub>	—	0.0032
$\alpha_s = 1.11_5 \pm 0.03 \quad \beta = 0.280 \pm 0.01 \quad \alpha_{nD} = 0.318 \pm 0.015$			
$P_{2\infty} = 421.3 \pm 9 \text{ cm}^3 \quad P_E = 275.3 \pm 3 \text{ cm}^3$			
$\mu_D = 2.67 \pm 0.11 \text{ D}$			
Für Mn <sub>2</sub> (CO) <sub>10</sub> , dessen Struktur kein Dipolmoment erwarten lässt, wurde der Anteil der Atompolarisation P'Λ experimentell zu P'Λ ~ 0.23 · P_E bestimmt <sup>5)</sup> . Berücksichtigt man für Bis-[triphenylphosphit-tetracarbonyl-mangan] einen ähnlich hohen Wert für P'Λ, so ergibt sich			
$\mu_{25\%} = 1.94 \pm 0.15 \text{ D}$			
<b>Mn(CO)<sub>4</sub>P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub></b>			
0.00903	0.0069 <sub>6</sub>	0.0027 <sub>8</sub>	0.0042
0.01209	0.0091 <sub>8</sub>	0.0036 <sub>5</sub>	0.0054
0.01375	0.0107 <sub>6</sub>	0.0042 <sub>3</sub>	0.0063
$\alpha_s = 0.77_0 \pm 0.01 \quad \beta = 0.306 \pm 0.003 \quad \alpha_{nD} = 0.456 \pm 0.009$			
$P_{2\infty} = 157.3 \pm 1.5 \text{ cm}^3 \quad P_E = 130.9 \pm 1.5 \text{ cm}^3$			
$\mu_D = 1.14 \pm 0.05 \text{ D}$			
$\mu_{20\%} = 0 \pm 0.38 \text{ D}$			
<b>Mn(CO)<sub>4</sub>P(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub></b>			
0.00263	0.0068 <sub>5</sub>	—	0.0007
0.00524	0.0116 <sub>9</sub>	0.0015 <sub>1</sub>	0.0015
0.00584	0.0128	0.0016 <sub>9</sub>	0.0015
0.01415	0.0030 <sub>4</sub>	—	0.0036
$\alpha_s = 2.23 \pm 0.2 \quad \beta = 0.289 \pm 0.001 \quad \alpha_{nD} = 0.274 \pm 0.02$			
$P_{2\infty} = 184.6 \pm 11 \text{ cm}^3 \quad P_E = 78.9 \pm 1.1 \text{ cm}^3$			
$\mu_D = 2.27 \pm 0.12 \text{ D}$			
$\mu_{20\%} = 2.10 \pm 0.13 \text{ D}$			