

WALTER HIEBER, MATHIAS HÖFLER und JOHANNES MUSCHI

Bis-phosphinsubstituierte Carbonylmanganate(-I) und ihre Derivate¹⁾

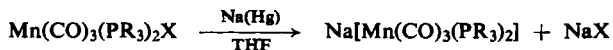
Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München
(Eingegangen am 4. August 1964)

Durch Reduktion bis-phosphinsubstituierter Mangancarbonylhalogenide $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)_2\text{X}$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{OC}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_{11}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) mit Alkali amalgam werden entsprechende *Bis(phosphin)-carbonylmanganate(-I)* $\text{Me}[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)_2]$ ($\text{Me} = \text{Na}, \text{K}$) dargestellt. Leitfähigkeitsmessungen und IR-Spektren charakterisieren sie als typische Salze, welche mit Methyljodid oder — speziell perfluorierten — Carbonsäureanhydriden sehr beständige *Organomangancarbonyle* $\text{R}'\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)_2$ ($\text{R}' = \text{CH}_3, \text{CF}_3, \text{C}_2\text{F}_5, \text{CF}_3\text{CO}, \text{C}_2\text{F}_5\text{CO}$) liefern. Mit Säuren bilden sich die bemerkenswert stabilen *Hydrogencarbonyle* $\text{HMn}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)_2$, die in ihren dielektrischen und magnetischen Eigenschaften mit den Eisencarbonylen $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)_2$ ($\text{HMn} = \psi\text{Fe}$) übereinstimmen. Bei der Umsetzung der Natriumsalze mit $\text{Hg}(\text{CN})_2$ resultieren — in Abhängigkeit vom jeweiligen Liganden R — die *Quecksilberverbindungen* $[\text{Hg}^{\text{I}}\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)_2]_2$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) bzw. $\text{Hg}^{\text{II}}[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)_2]_2$ ($\text{R} = \text{OC}_6\text{H}_5$).

I. BIS-PHOSPHINSUBSTITUIERTE ALKALICARBONYLMANGANATE(-I)

Wie schon mehrfach gezeigt wurde, lassen sich homogene und phosphinsubstituierte Metallcarbonyle, wie z. B. $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ ²⁾ und $[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PR}_3]_x$ ³⁾ ($x = 1, \text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_2\text{H}_5$ bzw. $x = 2, \text{R} = \text{OC}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_{11}$) oder $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ⁴⁾ und $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PR}_3]_2$ ⁵⁾ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{OC}_6\text{H}_5$), mit Alkali amalgam leicht zu den entsprechenden Carbonylmetallaten reduzieren. Da ein entsprechendes bis-phosphinsubstituiertes Mangancarbonyl bis jetzt nicht faßbar war, lag es nahe, vom entsprechenden Halogenid auszugehen.

Tatsächlich lassen sich die *Halogenide* des Typs $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)_2\text{X}$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{OC}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_{11}$ ^{5a)}; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) in Tetrahydrofuran (THF) mit ca. 1-proz. Na- bzw. K-Amalgam leicht und quantitativ zu den betreffenden Alkalisalzen reduzieren:



Die kristallinen, gelben, sehr luftempfindlichen, teilweise pyrophoren Substanzen zeigen in polaren organischen Lösungsmitteln beträchtliche Leitfähigkeit. Mit Wasser tritt sofort Hydrolyse unter Bildung der entsprechenden Hydride ein. Die Natrium-

1) 142. Mitteil. über Metallcarbonyle. — 141. Mitteil.: W. HIEBER, W. KLINGSHIRN und W. BECK, Chem. Ber. **98**, 307 [1965], vorstehend.

2) W. HIEBER und G. WAGNER, Z. Naturforsch. **13b**, 339 [1958].

3) W. HIEBER, G. FAULHABER und F. THEUBERT, Z. anorg. allg. Chem. **314**, 125 [1962].

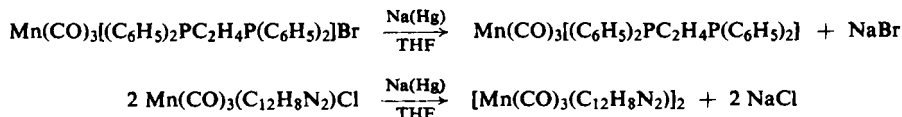
4) W. HIEBER, O. VOHLER und G. BRAUN, Z. Naturforsch. **13b**, 192 [1958].

5) W. HIEBER und E. LINDNER, Chem. Ber. **94**, 1417 [1961].

5a) Inzwischen wurden auch Verbindungen mit $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{11}$ isoliert, vgl. J. MUSCHI, Dissertat. Techn. Hochschule München 1965.

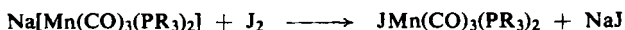
salze sind erwartungsgemäß diamagnetisch. Auf einen salzartigen Bau weist auch die Lage der CO-Valenzschwingungen im IR-Spektrum hin⁶⁾.

Auch monophosphinsubstituierte und homogene Mangancarbonylhalogenide, $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PR}_3\text{X}$ und $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{X}$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, OC_6H_5 ; $\text{X} = \text{Cl}$, Br , J), reagieren mit Na-Amalgam unter Bildung der entsprechenden — bisher nur aus den betreffenden Carbonylen dargestellten — Carbonylmetallate. Im Gegensatz dazu werden $\text{Mn}(\text{CO})_3[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]\text{Br}$ und $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)\text{Cl}$ ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 = o$ -Phenanthrolin) mit Na-Amalgam nur bis zur Stufe der entsprechenden Carbonyle^{7,8)} reduziert, gemäß:



Die bereits früher dargestellten Verbindungen wurden durch ihr IR-Spektrum identifiziert. $\text{Re}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{Cl}$ setzt sich mit Na-Amalgam unter gleichen Bedingungen nicht um.

Die oben beschriebenen Reduktionen lassen sich durch Einwirkung von Halogenen auf die Carbonylmetallate leicht umkehren, wie das Beispiel der bis-phosphinsubstituierten Mangancarbonyljodide zeigt:



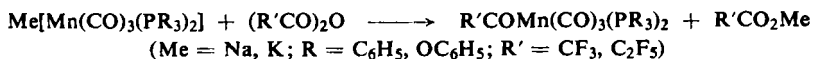
Die anfallenden braunen Verbindungen schließen sich in ihren Eigenschaften den übrigen bis-phosphinsubstituierten Mangancarbonylhalogeniden⁹⁾ an.

II. BIS-PHOSPHINSUBSTITUIERTE ORGANOMANGANCARBONYLE

Im Anschluß an frühere Arbeiten^{3,10)} wurden die Alkalisalze mit *Methyljodid* umgesetzt, gemäß:



Reaktionen mit Trifluoressigsäure- oder Pentafluorpropionsäureanhydrid führen zu *Acyloverbindungen*:



Die anfallenden farblosen bis orangegelben, kristallinen Verbindungen sind teilweise sehr stabil und luftbeständig. Während Trifluoracetyl-bis(triphenylphosphin)-mangantricarbonyl weder in Lösung noch beim trockenen Erhitzen zum entsprechen-

⁶⁾ Die Bildung von Hg-Derivaten, wie sie von R. B. KING, J. inorg. nuclear Chem. **25**, 1296 [1963], bei der Reaktion von Metallocarbonylen mit Na-Amalgam festgestellt wurde, spielt nach unseren Beobachtungen im vorliegenden Fall kaum eine Rolle.

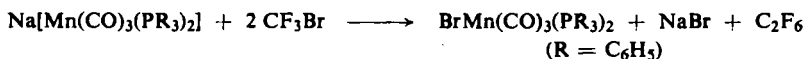
⁷⁾ A. SACCO, Gazz. chim. ital. **93**, 698 [1963].

⁸⁾ W. HIEBER und W. SCHROPP JR., Z. Naturforsch. **15b**, 271 [1960].

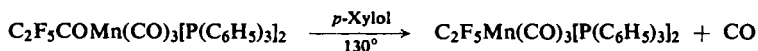
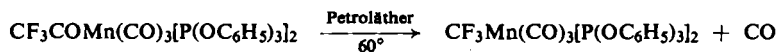
⁹⁾ W. HIEBER und W. SCHROPP JR., Z. Naturforsch. **14b**, 460 [1959]; W. ABEL und G. WILKINSON, J. chem. Soc. [London] **1959**, 1501.

¹⁰⁾ W. HIEBER und G. WAGNER, Z. Naturforsch. **12b**, 478 [1957]; R. D. CLOSSON, J. KOZIKOWSKI und T. H. COFFIELD, J. org. Chemistry **22**, 598 [1957].

den Trifluormethylderivat *decarbonyliert*, bildet sich Pentafluoräthyl-bis(triphenylphosphit)-mangantricarbonyl schon bei der Reaktion des Alkalisalzes mit Pentafluorpropionsäureanhydrid unter spontaner CO-Entbindung. Die Darstellung der Bis(triphenylphosphin)-trifluormethyl-Verbindung gelingt ebensowenig durch Umsetzung von CF_3Br mit dem Natriumsalz, da sich hierbei das entsprechende Carbonylhalogenid bildet:



Trifluoracetyl-bis(triphenylphosphit)-mangantricarbonyl und Pentafluorpropionyl-bis(triphenylphosphin)-mangantricarbonyl dagegen lassen sich beim Erwärmen in Petroläther bzw. *p*-Xylol glatt zu den betreffenden farblosen bis hellgelben, sehr beständigen Perfluoralkylverbindungen *decarbonylieren*:



Wie bereits früher beobachtet¹¹⁾, sinkt die *Decarbonylierungstemperatur* der Acylmetallcarbonyle mit zunehmender Länge der Kohlenstoffkette und ebenso beim Austausch von Triphenylphosphin durch Triphenylphosphit. Die *Stabilität der Organomangancarbonyle* erhöht sich mit der Anzahl der Phosphinliganden, während die *Löslichkeit* in organischen Solventien abnimmt:



Schmp. bzw.

Zers.-P.

Löslichkeit
in Petroläther

95°
leicht lösl.

102°
lösl.

175°
unlös.

Eine *Zusammenstellung bis-phosphinsubstituierter Organomangancarbonyle* gibt Tab. 3.

III. BIS-PHOPHINSUBSTITUIERTE MANGANCARBONYLHYDRIDE

Beim Ansäuern der Aceton- bzw. THF-Lösung der Natriumsalze mit verd. Salzsäure oder Phosphorsäure und anschließendem Entfernen des Lösungsmittels im Wasserstrahlvakuum erhält man die gut kristallisierenden, farblosen bis hellgelben *Hydride* $\text{HMn}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)_2$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{OC}_6\text{H}_5$). Sie zeichnen sich durch große *thermische Stabilität* aus und sind sogar an der Luft haltbar. So zersetzen sich die bei 84° schmelzenden, hellgelben Prismen von $\text{HMn}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_2$ erst oberhalb von 140°. Bereits Spuren von Wasser im Lösungsmittel bzw. Äthanol hydrolysieren die Natriumsalze; die Hydride zeigen darnach *nur geringe Säurefunktion*. Damit im Einklang steht auch die kaum mehr meßbare Leitfähigkeit in polaren organischen Lösungsmitteln, wie Aceton. Die Aufnahme einer Titrationskurve erschien so nicht sinnvoll³⁾. In der Reihe $\text{HMn}(\text{CO})_5$, $\text{HMn}(\text{CO})_4\text{PR}_3$, $\text{HMn}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)_2$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$,

11) W. HIEBER und E. LINDNER, Chem. Ber. 95, 2042 [1962].

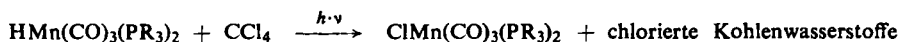
OC_6H_5) ergibt sich eine Zunahme der Stabilität; umgekehrt nehmen Löslichkeit und Säurefunktion mit steigendem Phosphingehalt ab, wie es ähnlich bei Kobalt- und Vanadincarbonylhidriden festgestellt wurde^{5,12)}.

Die edelgaskonfigurierten Hydride sind erwartungsgemäß diamagnetisch; ihre dielektrischen Eigenschaften entsprechen denen der Eisenverbindungen $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)_2$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, OC_6H_5) mit *trans-Stellung der beiden Phosphinliganden*¹³⁾. Tab. 1 zeigt die weitgehende Übereinstimmung entsprechender Fe- und HMn-Verbindungen ($\text{HMn} = \psi\text{Fe}$).

Tab. 1. Vergleich der Dipolmomente isoelektronischer Hydrogenmangan- und Eisen-carbonyle

	μ_D [D]	$\mu_{\%}$ [D]	
$\text{HMn}(\text{CO})_5$ ²⁾	0.70 ± 0.05	0	(25 %)
$\text{Fe}(\text{CO})_5$	0.61 ± 0.06	0	(20 %)
$\text{HMn}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ ³⁾	5.10 ± 0.06	4.98 ± 0.06	(20 %)
$\text{Fe}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$	5.11 ± 0.05	5.00 ± 0.06	(20 %)
$\text{HMn}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$	0.58 ± 0.14	0	(4 %)
$\text{Fe}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ ¹⁴⁾	0.53 ± 0.15	0	(3 %)
$\text{HMn}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_2$	2.09 ± 0.14	1.63 ± 0.14	(20 %)
$\text{Fe}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_2$ ¹⁴⁾	2.31 ± 0.09	1.79 ± 0.09	(20 %)

Eine für Carbonylhidride charakteristische *Reaktion mit Tetrachlorkohlenstoff unter Lichteinwirkung* konnte auch in diesem Fall beobachtet werden:



Das Carbonylhalogenid bildet sich auch beim Erhitzen des Hydrids mit Acetylchlorid unter Rückfluß oder beim Einleiten von Chlor in eine Benzollösung des Carbonylwasserstoffs bei Normaltemperatur; ein Überschuß an Chlor zersetzt jedoch unter Bildung CO-freier phosphinhaltiger Manganchloride.

IV. BIS-PHOSPHINSUBSTITUIERTE MANGANCARBONYLQUECKSILBER-VERBINDUNGEN

Im Hinblick auf die charakteristischen Quecksilberverbindungen des Mangan- und Kobaltcarbonyls¹⁵⁾ lag es nahe, solche auch von bis-phosphinsubstituierten Mangan-carbonylen herzustellen. So erhält man ähnlich wie bei der Darstellung von Mangan-carbonylquecksilber durch *Umsetzung des triphenylphosphinhaltigen Alkalisalzes mit Quecksilber(II)-cyanid* in THF die farblose, in stark lichtbrechenden Prismen kristallisierende Quecksilberverbindung:



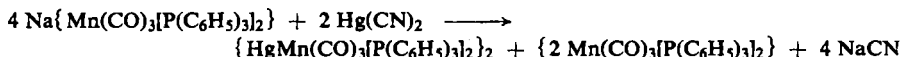
¹²⁾ W. HIEBER, E. WINTER und E. SCHUBERT, Chem. Ber. **95**, 3070 [1962].

¹³⁾ Über die IR-Spektren der beschriebenen Verbindungen und damit zusammenhängende Strukturfragen wird demnächst von W. BECK berichtet werden.

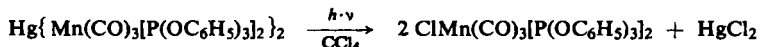
¹⁴⁾ Nach Messungen von H. TENGLER, Dissertat. Techn. Hochschule München 1962.

¹⁵⁾ W. HIEBER und W. SCHROPP JR., Chem. Ber. **93**, 455 [1960] und die dort zit. Lit.

Hingegen führt dieselbe Reaktion der entsprechenden Triphenylphosphin-Verbindung überraschenderweise zur hellgelben *Quecksilber(I)-Verbindung*:



Die Bildung dieser Hg^{I} -Verbindung läßt auf ein stark negatives Redoxpotential des verwendeten Na-Salzes schließen. Nach Mol.-Gew.-Bestimmungen ist sie *dimer*; die für Hg^{I} -Salze typische $\text{Hg}-\text{Hg}$ -Bindung dürfte somit auch hier vorliegen. Die thermisch stabilen, kaum luftempfindlichen Quecksilberverbindungen — Zers.-P. bei $\sim 145^\circ$ ($\text{L} = \text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$) und $\sim 135^\circ$ ($\text{L} = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$) — sind in organischen Solventien mäßig löslich. Ihre große *Lichtempfindlichkeit* ist charakteristisch; die Belichtung in CCl_4 -Lösung führt zum entsprechenden Carbonylhalogenid, z. B.



Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE danken wir für die Unterstützung unserer Arbeiten.

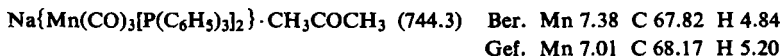
BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Sämtliche Umsetzungen, vor allem mit den äußerst empfindlichen Carbonylmetallaten, müssen unter peinlichem Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit durchgeführt werden. Bezüglich der Arbeitsmethodik kann auf frühere Arbeiten verwiesen werden.

I. Reduktion bis-phosphinsubstituierter Mangancarbonylhalogenide

1. Natriumsalze

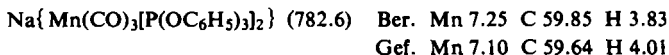
a) *Natrium-bis(triphenylphosphin)-tricarbonylmanganat(-I)*: In einen 500-ccm-Scheidetrichter mit N_2 -Ansatz werden nacheinander 30 ccm 0.8-proz. *Natriumamalgam*, 1.0 g (1.35 mMol) $\text{Mn}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{Br}$ und 100 ccm THF eingebracht und ca. 4 Stdn. kräftig geschüttelt. Nach kurzem Stehenlassen wird das Quecksilber abgelassen, die zurückbleibende Suspension auf eine G4-Fritte gebracht, abgesaugt und der Rückstand mit Aceton extrahiert. Das nach dem Abziehen des Lösungsmittels zurückbleibende eigelbe, mikrokristalline *Salz* wird zur Reinigung noch aus Aceton/Äther bzw. Aceton/Benzol umkristallisiert. Die in 80-proz. Ausb. anfallende, pyrophore Verbindung enthält 1 Mol. Kristallaceton. Sie zersetzt sich bei ca. 110° , ist extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich und löst sich sehr gut mit tiefroter Farbe in Aceton und nur wenig in THF; in unpolaren Mitteln ist sie unlöslich. Mit Wasser, Säuren und Äthanol tritt sofort Hydrolyse ein.



Leitfähigkeit in Aceton (20°) (25.3 mg Substanz in 19.4 ccm): $\kappa = 3.12 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$; $\nu = 570.7 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1}$; $\mu = 178 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ Mol}^{-1}$.

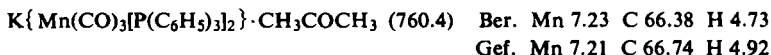
b) *Natrium-bis(triphenylphosphit)-tricarbonylmanganat(-I)*: In einem 200-ccm-Schlenk-Rohr mit N_2 -Ansatz werden 1.5 g (1.8 mMol) $\text{Mn}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_2\text{Br}$ in 80 ccm THF gelöst und mit 100 g 0.8-proz. *Natriumamalgam* 2 Stdn. geschüttelt. Nach dem Absitzen dekantiert man die überstehende hellgelbe Lösung und entfernt das Lösungsmittel i. Wasserstrahlvak. Das anfallende gelbe Öl wird i. Hochvak. 3 Stdn. auf 70° erhitzt und anschließend durch Abkühlen und mehrmaliges Digerieren mit Petroläther zur Kristallisation gebracht. Die in ca. 85-proz. Ausb. anfallende, gelbstichige, mikrokristalline, äußerst luftempfindliche

Substanz wird abfiltriert (G 4), mit Äther gewaschen und getrocknet. Das in THF und Aceton gut, in Äther und unpolaren organischen Lösungsmitteln unlösliche *Natriumsalz* hydrolysiert bereits mit Spuren Wasser, z. B. im Lösungsmittel, zum Hydrid.

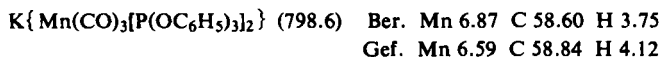


2. Kaliumsalze

a) *Kalium-bis(triphenylphosphin)-tricarbonylmanganat(-I)*: Wie bei der Natriumverbindung wird 1.0 g (1.35 mMol) $\text{Mn}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{Br}$ mit 30 ccm 0.8-proz. *K-Amalgam* in 100 ccm THF reduziert. Die Aufarbeitung ergibt das ebenfalls eigelbe *Kaliumsalz* in ca. 80-proz. Ausb. Zers.-P. $\sim 110^\circ$.



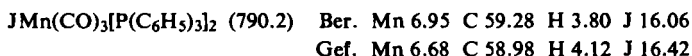
b) *Kalium-bis(triphenylphosphit)-tricarbonylmanganat(-I)*: Wie bereits beschrieben, werden 2.5 g (3.0 mMol) $\text{Mn}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_2\text{Br}$ in THF mit *Kaliumamalgam* geschüttelt. Bei der Aufarbeitung der gelben Reaktionslösung gewinnt man das fahlgelbe *Kaliumsalz*.



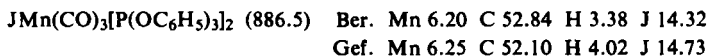
3. Bis-phosphinsubstituierte Jodverbindungen

a) *Jodo-bis(triphenylphosphin)-tricarbonylmangan*:

1.0 g (1.34 mMol) $\text{Na}\{\text{Mn}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\} \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3$ wird in THF gelöst, die Lösung filtriert und mit 0.5 g (2 mMol) *Jod* versetzt. Man schüttelt kurz durch, zieht das Lösungsmittel ab und wäscht die orangebraune Verbindung gründlich mit Äther. Zur Reinigung wird aus THF/ H_2O und THF/Petroläther umkristallisiert. Zers.-P. $\sim 180^\circ$, Ausb. quantitativ.



b) *Jodo-bis(triphenylphosphit)-tricarbonylmangan*: Eine Lösung von 1.2 g (1.5 mMol) des voranstehend (I, 2. b) beschriebenen *Kaliumsalzes* in 40 ccm THF wird mit 0.4 g (1.6 mMol) J_2 versetzt, eingeeengt und mit Äthanol überschichtet. Als bald scheiden sich orangebraune Kristalle ab, die abfiltriert (G 4) und nacheinander mit Wasser, Äthanol und Petroläther gewaschen werden. Die luftbeständige Substanz schmilzt bei 152° unter Zers.



II. Bis-phosphinsubstituierte Organomangancarbonyle

1. Methyl- und Perfluoracylverbindungen

Die THF- oder Aceton-Lösungen der *bis-phosphinsubstituierten Natriumsalze* werden mit einem geringen Überschuß *Methyljodid* bzw. *Perfluorcarbonsäureanhydrid* versetzt, das Filtrat wird im Wasserstrahlvak. eingedunstet, und die anfallenden Substanzen — gegebenenfalls mehrmals — werden aus den in Tab. 2 angegebenen Lösungsmitteln umkristallisiert. Nähere Angaben über Mengenverhältnisse und Eigenschaften enthalten die Tab. 2 und 3.

2. Perfluoralkylverbindungen

a) *Trifluormethyl-bis(triphenylphosphit)-tricarbonylmangan* erhält man durch Decarbonylierung von 0.80 g (0.94 mMol) der entsprechenden *Trifluoracetylverbindung* in siedendem Petroläther bei 80° . Die Acetylverbindung geht bei ca. 60° unter CO-Entwicklung in Lösung. Nach Beendigung der Reaktion (1 Stde.) wird heiß filtriert (G 4) und das Lösungsmittel abgezogen.

Tab. 2. Reaktionsbedingungen zur Darstellung bis-phosphinsubstituierter Organomangancarbonyle

Dargestellte Verbindung	Lösungs- mittel	Carbonylmetallat (mMol)	Reaktionspartner (mMol)	Kristalle aus	% Ausb.
$\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)_2^{\text{a)}$	THF/Aceton	$\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)_2]$ (1.6)	CH_3J (1.9)	Benzol/ Petroläther	80
$\text{CF}_3\text{COMn}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)_2$	THF/Aceton	$\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)_2]$ (1.1)	$(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ (1.5)	Benzol/ Petroläther	62
$\text{C}_2\text{F}_5\text{COMn}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)_2$	THF/Aceton	$\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)_2]$ (3.7)	$(\text{C}_2\text{F}_5\text{CO})_2\text{O}$ (8.0)	Äthanol/ Petroläther	55
$\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{OR})_3]_2$	THF	$\text{Na}\{\text{Mn}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{OR})_3]_2\}$ (1.4)	CH_3J (2.1)	Cyclohexan/ Petroläther	75
$\text{CF}_3\text{COMn}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{OR})_3]_2$	THF	$\text{Na}\{\text{Mn}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{OR})_3]_2\}$ (2.5)	$(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ (6.7)	Aceton/ Äthanol	70
$\text{C}_2\text{F}_5\text{Mn}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{OR})_3]_2$	THF	$\text{K}\{\text{Mn}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{OR})_3]_2\}$ (3.1)	$(\text{C}_2\text{F}_5\text{CO})_2\text{O}$ (7.5)	THF/Äther	58

a) R überall C_6H_5

Noch während des Einengens scheidet sich die farblose, kristalline Trifluormethylverbindung ab. Sie schmilzt bei 126° und kann aus Äther/Petroläther umkristallisiert werden (vgl. Tab. 3).

b) *Pentafluoräthyl-bis(triphenylphosphin)-tricarboxylmangan*:

0.70 g (0.84 mMol) $C_2F_5COMn(CO)_3[P(C_6H_5)_3]_2$ werden in 30 ccm *p*-Xylol gelöst und im Ölbad auf 130° erhitzt. Die orangegelbe Lösung hellt sich unter Gasentwicklung auf. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird aus Aceton/Wasser oder Äthanol/Wasser umkristallisiert. Die fahlgelbe Verbindung schmilzt bei 214° (vgl. Tab. 3).

Tab. 3. Bis-phosphinsubstituierte Organomangancarbonyle

Verbindung (Mol.-Gew.)	Zers.-P.	Farbe		Mn	C	H
$CH_3Mn(CO)_3[P(C_6H_5)_3]_2$ (678.6)	175°	tiefgelb	Ber.	8.11	70.80	4.87
			Gef.	8.06	70.95	4.80
$C_2F_5Mn(CO)_3[P(C_6H_5)_3]_2$ (782.6)	214°	fahlgelb	Ber.	7.03	62.90	3.83
			Gef.	6.98	62.72	4.16
$CF_3COMn(CO)_3[P(C_6H_5)_3]_2$ (760.6)	171° ^{a)}	orange	Ber.	7.22	64.90	3.95
			Gef.	7.16	65.23	4.14
$C_2F_5COMn(CO)_3[P(C_6H_5)_3]_2$ (810.6)	161° ^{a)}	orangegelb	Ber.	6.77	62.25	3.70
			Gef.	6.62	62.60	4.02
$CH_3Mn(CO)_3[P(OC_6H_5)_3]_2$ (774.6)	157°	bläugelb	Ber.	7.09	62.04	4.29
			Gef.	6.98	61.57	4.16
$CF_3Mn(CO)_3[P(OC_6H_5)_3]_2$ (828.6)	126°	farblos	Ber.	6.64	57.97	3.62
			Gef.	6.54	58.12	3.48
$C_2F_5Mn(CO)_3[P(OC_6H_5)_3]_2$ (878.6)	155°	gelbstichig	Ber.	6.26	56.01	3.42
			Gef.	6.36	55.33	4.09
$CF_3COMn(CO)_3[P(OC_6H_5)_3]_2$ (856.6)	117° ^{a)}	farblos	Ber.	6.41	57.49	3.50
			Gef.	6.38	57.91	3.18

^{a)} Beim raschen Erhitzen.

III. Bis-phosphinsubstituierte Mangancarbonylhydride

1. *Hydrogen-bis(triphenylphosphin)-tricarboxylmangan*:

500 mg (0.67 mMol) $Na\{Mn(CO)_3[P(C_6H_5)_3]_2\} \cdot CH_3COCH_3$ werden in ca. 20 ccm Aceton gelöst, und mit 10 ccm 2*n* *HCl* (*N*₂-gesätt.) wird das sich sofort feinkristallin abscheidende, Hydrid gefällt. Man fügt, um die Fällung zu vervollständigen, noch 40 ccm H₂O zu und filtriert ab. Der Rückstand wird gründlich mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Benzol/Petroläther umkristallisiert. Die hellgelbe Verbindung kann tagelang ohne Zersetzung an der Luft aufbewahrt werden. Sie ist in allen gebräuchlichen, polaren organischen Lösungsmitteln schwerlöslich, in Petroläther und Pentan unlöslich. Ausb. quantitativ, Zers.-P. ~210°.

$HMn(CO)_3[P(C_6H_5)_3]_2$ (664.3) Ber. Mn 8.27 C 70.52 H 4.65

Gef. Mn 8.09 C 71.12 H 4.59

Leitfähigkeit (20°) (17.5 mg Substanz in 18.6 ccm Aceton): $\kappa = 1 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}cm^{-1}$; $\nu = 706 l \cdot Mol^{-1}$; $\mu = 0 \Omega^{-1}cm^2Mol^{-1}$.

2. *Hydrogen-bis(triphenylphosphit)-tricarboxylmangan*:

1.0 g (1.28 mMol) $Na\{Mn(CO)_3[P(OC_6H_5)_3]_2\}$ werden in 40 ccm THF gelöst und mit 10 ccm 2*n* *N*₂-gesätt. *HCl* versetzt, wobei sich die Lösung aufhellt. Beim Abziehen des THF fällt zunächst ein hellgelbes, zähes Öl an, das nach Waschen mit Wasser i. Hochvak. getrocknet wird. Aus Cyclohexan/Petroläther oder besser heißem Benzol gelbstichige, grobe Prismen. Ausb. ca. 90%. Der in organischen Solventien außer Petroläther gut lösliche, bei 84° schmel-

zende *Carbonylwasserstoff* zersetzt sich in geschmolzenem Zustand erst oberhalb von 140° unter Gasentwicklung.

$\text{HMn}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_2$ (760.6) Ber. Mn 7.22 C 61.62 H 4.11

Gef. Mn 7.23 C 61.51 H 4.08

Leitfähigkeit in Aceton (20°) (50.1 g Substanz in 20.6 ccm); $\kappa = 9.8 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$; $\nu = 312 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1}$; $\mu = 3.18 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{Mol}^{-1}$.

IV. Bis-phosphinsubstituierte Mangancarbonylquecksilberverbindungen

1. Triphenylphosphinverbindung:

1.159 g (1.56 mMol) $\text{Na}\{\text{Mn}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\} \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3$ und 0.214 g (0.84 mMol) $\text{Hg}(\text{CN})_2$ werden in THF gelöst und die filtrierten Lösungen vereinigt. Man zieht das Lösungsmittel ab und wäscht gründlich mit 70-proz. Äthanol und Petroläther. Zur Reinigung wird die blaßgelbe, mikrokristalline Substanz aus THF/ H_2O und THF/Petroläther umkristallisiert. Die lichtempfindliche Verbindung ist mäßig löslich in Aceton, THF, unlöslich in Petroläther und Äther. Ausb. ca. 40%, Zers.-P. $\sim 135^\circ$.

$\{\text{HgMn}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\}_2$ (1727.7) Ber. Mn 6.36 Hg 23.22 Gef. Mn 6.34 Hg 22.96

2. Triphenylphosphitverbindung: Die aus 1.5 g (1.9 mMol) dargestellte THF-Lösung von $\text{Na}\{\text{Mn}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_2\}$ wird mit 0.25 g (1.0 mMol) $\text{Hg}(\text{CN})_2$ in THF versetzt, das Filtrat eingeeengt und Äthanol hinzugefügt. Die in farblosen bis blaßgelben, stark lichtbrechenden Prismen kristallisierende *Quecksilberverbindung* zersetzt sich bei Lichteinwirkung unter Abscheidung von Quecksilber. Die unpolare Substanz ist in Aceton, THF, CCl_4 und Benzol gut, in Äthanol und Äther mäßig und in Petroläther sehr schwer löslich. Zers.-P. $\sim 145^\circ$, Ausb. 70–80%.

$\text{Hg}\{\text{Mn}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_2\}_2$ (1719.8) Ber. Mn 6.38 Hg 11.68 Gef. Mn 6.28 Hg 11.80

V. Messung der Suszeptibilitäten

In Tab. 4 sind χ_g in $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, χ_{Mol} in $\text{cm}^3 \cdot \text{Mol}^{-1}$ angegeben; die angeführten Fehlergrenzen beziehen sich lediglich auf die eigentlichen Meßfehler.

Tab. 4. Magnetisches Verhalten bis-phosphinsubstituierter Mangancarbonylverbindungen

$T [^\circ\text{K}]$	$\chi_g \cdot 10^6$	$\chi_{\text{Mol}} \cdot 10^6$
1. $\text{Na}\{\text{Mn}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\} \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3$		
291	$-0.148 \pm 12\%$	-109
195	$+0.038 \pm 18\%$	+39
77	$+0.791 \pm 20\%$	+589
2. $\text{HMn}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$		
293	$-0.212 \pm 10\%$	-141
195	$-0.129 \pm 16\%$	-85
77	$-0.174 \pm 16\%$	-115
3. $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_2$		
291	$-0.494 \pm 10\%$	-382
195	$-0.515 \pm 11\%$	-399
77	$-0.424 \pm 16\%$	-329

VI. Bestimmung der Dipolmomente

Die elektrischen Momente wurden aus Messungen von Dielektrizitätskonstante ϵ , Dichte ρ und Brechungsindex n_D verdünnter benzolischer Lösungen bei 20° bestimmt. Die Meßanordnung und das Verfahren wurden bereits früher¹⁶⁾ beschrieben.

¹⁶⁾ W. BECK, W. HIEBER und H. TENGLER, Chem. Ber. 94, 862 [1961].

Tabelle der Meßergebnisse: In Tab. 5 bedeuten: $\Delta\epsilon_{12}$, $\Delta\rho_{12}$, $\Delta_D n_{12}^2$ die Änderungen von DK , Dichte und n_D^2 der Lösung gegenüber den entsprechenden Werten des reinen Lösungsmittels; w_2 = Gewichtsbruch. Die Steigungen der DK -, Dichte- und n^2 -Konzentrationskurven α_ϵ , β , 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 ($\mu_{20\%}$).

Tab. 5. Meßwerte für die Bestimmung der Dipolmomente

w_2	$\Delta\epsilon_{12}$	$\Delta\rho_{12}$	$\Delta_D n_{12}^2$
1. $\text{HMn}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$			
0.00257	0.00112	0.00075	0.0010
0.00295	0.00135	0.00084	0.0012
0.00352	0.00168	0.00110	0.0015
$\alpha_\epsilon = 0.450 \pm 0.01$; $\beta = 0.297 \pm 0.005$; $\alpha_{nD} = 0.408 \pm 0.02$ $P_{2\infty} = 205.3 \pm 1.5 \text{ cm}^3$; ${}_D P_E = 198.3 \pm 2.5 \text{ cm}^3$; $\mu_D = 0.58 \pm 0.14 \text{ D}$; $\mu_{3.5\%} = 0 \text{ D}$			
2. $\text{HMn}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_2$			
0.00362	0.00316	0.00118	0.0015
0.00731	0.00696	0.00238	0.00288
0.00834	0.00794	0.00270	0.00332
$\alpha_\epsilon = 0.925 \pm 0.03$; $\beta = 0.325 \pm 0.005$; $\alpha_{nD} = 0.398 \pm 0.01$ $P_{2\infty} = 297.6 \pm 4.0 \text{ cm}^3$; ${}_D P_E = 207.3 \pm 6.0 \text{ cm}^3$; $\mu_D = 2.09 \pm 0.14 \text{ D}$; $\mu_{20\%} = 1.63 \pm 0.14 \text{ D}$			
3. $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_2$			
0.00163	0.00162	0.0006	0.00062
0.00302	0.00337	0.00104	0.00092
0.00369	0.00417	0.00122	0.00122
$\alpha_\epsilon = 1.10 \pm 0.02$; $\beta = 0.348 \pm 0.01$; $\alpha_{nD} = 0.350 \pm 0.01$ $P_{2\infty} = 539.0 \pm 7.0 \text{ cm}^3$; ${}_D P_E = 207.8 \pm 3.5 \text{ cm}^3$ $\mu_D = 3.06 \pm 0.09 \text{ D}$; $\mu_{20\%} = 2.87 \pm 0.09 \text{ D}$			