

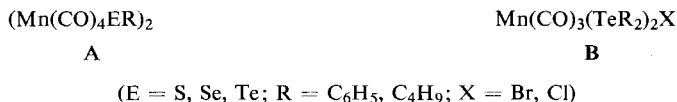
Walter Hieber und Friedrich Stanner

Organochalkogenid-substituierte Mangan(I)-carbonylhalogenide und ihr Verhalten gegenüber sauerstoffhaltigen Liganden sowie S- und N-Basen¹⁾

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München
(Eingegangen am 21. März 1969)

Die Reaktion der Diphenylchalkogenäther mit Mangancarbonylhalogeniden führt zu einkernigen Verbindungen des Typs $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{E}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2\text{X}$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}; \text{X} = \text{Br}, \text{J}$). Aus den reaktionsfreudigen Diphenylsulfid-Derivaten konnten mit Sauerstoffliganden (L_O) wie Methanol, Äthanol, Tetrahydrofuran und sogar Wasser neuartige Komplexe $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{L}_\text{O})_2\text{X}$ dargestellt werden. Aus Jododiaquetricarbonylmangan entsteht unter HJ-Abspaltung Hydroxodiaquetricarbonylmangan $(\text{CO})_3\text{Mn}(\text{OH})_2\text{OH}$. Das reaktionsträgere Diphenylselen-Derivat reagiert erst mit hydrierten S-Heterocyclen zu nichtionogenen Komplexen, während die sehr stabile diphenyltellur-substituierte Verbindung nur mit N-Basen ionogene und nichtionogene Verbindungen, z. B. $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{L}_\text{N})_3]\text{Br}$ und $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{L}_\text{N})_2\text{Br}$, bildet. — Der Bau der Verbindungen wurde durch IR-Spektren, Molgewichtsbestimmungen, Fällungsreaktionen und Leitfähigkeitsmessungen sichergestellt.

Schon seit längerer Zeit sind zweikernige Mangantetracarbonyl-Verbindungen des Typs **A** bekannt^{2,3)}, in denen das Chalkogenid als Brückenligand fungiert. Nur mit Diorganotellurid gelang auch die Darstellung einkerniger Mangantricarbonylkomplexe vom Typ **B**,



in denen TeR_2 koordinativ einzählig auftritt. Da letztere Untersuchungen auf Telluräther beschränkt blieben, wurden sie auf die homologen Schwefel- und Selenverbindungen ausgedehnt und diese Chalkogenäther hinsichtlich ihrer *Reaktivitätsabstufung* verglichen.

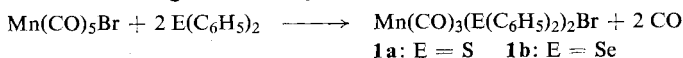
¹⁾ 159. Mitteil. über Metallcarbonyle. — 158. Mitteil.: *W. Hieber* und *W. Rohm*, Chem. Ber. 102, 2787 (1969).

²⁾ *W. Hieber* und *Th. Kruck*, Chem. Ber. 95, 2027 (1963).

³⁾ *W. Hieber* und *W. Schropp jr.*, Z. Naturforsch. 14b, 460 (1959); *E. W. Abel*, *B. C. Crosse* und *G. V. Hutson*, J. chem. Soc. [London] A 1967, 2014.

1.) Derivate von Manganpentacarbonylbromid mit Organochalkogeniden

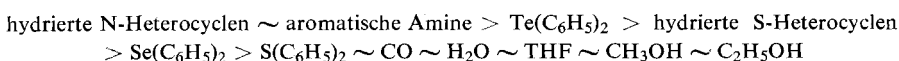
Bei der Umsetzung von Manganpentacarbonylbromid mit Diphenylsulfid und -selenid entstehen im Gegensatz zu den analogen Reaktionen der Rheniumcarbonylhalogenide⁴⁾ nur einkernige Tricarbonylverbindungen gemäß:



Entsprechend der nichtionogenen Struktur der orangeroten Substanzen tritt keine Fällung mit $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^-$ auf, außerdem zeigt die Acetonlösung praktisch keine Leitfähigkeit.

Die *Stabilität* der disubstituierten Tricarbonylchalkogenid-Derivate nimmt in der Reihe Te—Se—S merklich ab. Der oxydationsempfindliche S-Komplex **1a** ist nämlich leicht hydrolysierbar, und zwar infolge Entstehung von Aquokomplexen (Abs. 2), während das oxydationsunempfindliche **1b** erst beim längeren Erhitzen mit Wasser zu reagieren beginnt, und die Diorganotellur-mangancarbonylhalogenide²⁾ gegenüber Luftsauerstoff und Feuchtigkeit beständig sind. In gleichem Sinne ist auch die *thermische Stabilität* abgestuft: Die Diphenylschwefel- und -selen-Verbindungen (**1a** und **b**) spalten bei 75 bzw. 120° i. Hochvak. das Diphenylchalkogenid ab, hingegen ist $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{Te}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2\text{Br}$ thermisch außerordentlich stabil²⁾. Bei der Darstellung von **1a** entsteht, wohl infolge intermediärer Bildung des Monosubstitutionsproduktes $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Br}$ ²⁾, zu etwa 20% das zweikernige $(\text{Mn}(\text{CO})_4\text{Br})_2$. Die Isolierung eines analogen Diphenylätherkomplexes gelang nicht.

Systematische Untersuchungen ergeben, wie im folgenden gezeigt wird, eine *Abnahme der Bildungstendenz und Beständigkeit in der Reihe*:

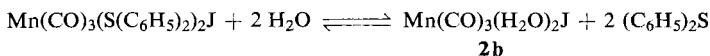


2.) Neuartige Aquokomplexe und substituierte Mangancarbonylbromide mit anderen sauerstoffhaltigen Liganden

Aus dem Komplex **1a** kann durch einen großen Überschuß eines anderen Liganden, z. B. L = CO, THF, CH₃OH oder C₂H₅OH, das Diphenylsulfid verdrängt werden:



Überschüssiges Diphenylsulfid führt zur Rückreaktion. Auf Zusatz von *Wasser* zu einer benzolischen Lösung, speziell des *Jodokomplexes*, entsteht im heterogenen System ein *Aquokomplex*:



Komplexe des gleichen Typs wurden in letzter Zeit auch vom Rhenium bekannt⁶⁾. In allen Fällen fungiert „ätherartig“ gebundener, d. h. sp³-hybridisierter Sauerstoff als Donoratom. Aus **2b** entsteht mit wäßriger Hydrogencarbonat-Lösung unter Bildung von Jodwasserstoff *Hydroxodiaquotricarbonylmangan*:



⁴⁾ W. Hieber, W. Opavsky und W. Rohm, Chem. Ber. **101**, 2244 (1968).

2c bildet sich hierbei quantitativ, sofern Jodwasserstoff ständig aus dem Gleichgewicht entfernt wird. Es handelt sich hierbei um eine definierte nichtionogene *Metall-carbonyl-Verbindung*, die neben Metall und CO *nur die Elemente des Wassers* enthält, wie sie sonst nur bei CO-Verbindungen der Cr-Gruppe beobachtet werden konnten⁵).

In *wäßriger* Jodwasserstofflösung zersetzt sich **2c** rasch unter CO-Entwicklung; der Hydroxokomplex ist allgemein säureempfindlich. Weitere Versuche zur Charakterisierung der beschriebenen Aquo- und Hydroxomangancarbonyle sind im Gang. Die Isolierung der **2b** entsprechenden Bromoverbindung gelang nicht, vielmehr weisen die IR-Spektren und Analysenergebnisse auf ein *Gemisch* der Bromodiaquo- und Hydroxodiaquo-Verbindung hin. Zum Jododiaquo-Komplex **2b** gelangt man auch nach der thermischen Abspaltung von $(C_6H_5)_2S$ aus $Mn(CO)_3(S(C_6H_5)_2)_2J$ und Erhitzen des Rückstandes mit Wasser, doch kann Jodotricarbonylmangan als definiertes Zwischenprodukt, wie beim Rhenium⁶, nicht isoliert werden.

3.) Substituierte Mangancarbonylbromide mit hydrierten S- und N-Heterocyclen und aromatischen Aminen

1b reagiert mit *Tetrahydrothiophen* unter Substitution von 2 Mol $(C_6H_5)_2Se$ zu einer nichtionogenen, in rotgelben Blättchen kristallisierenden Verbindung gemäß:



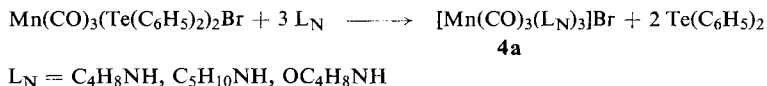
Der gleiche Komplex ist auch direkt aus $Mn(CO)_5Br$ und Tetrahydrothiophen zugänglich.

Mit *1,4-Dithian* (L_D) entsteht aus **1b** eine zweikernige Verbindung der Formel $Mn_2(CO)_6(S(C_2H_4)_2S)_3Br_2$, wobei ein Molekül Dithian als koordinativ zweizähliges Brückenglied auftritt, zwei weitere Moleküle nur einzählig fungieren (vgl. Abbild. 1b):



Die als feingelbes Pulver anfallende Verbindung ist in allen Lösungsmitteln unlöslich und zersetzt sich oberhalb 170°; eine Molekulargewichtsbestimmung ist daher auch in Campher nicht möglich; das IR-Spektrum weist jedoch auf nichtionischen Bau hin.

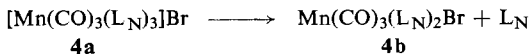
Setzt man $Mn(CO)_3(Te(C_6H_5)_2)_2Br$ mit einem großen Überschuß der N-Basen *Pyrrolidin*, *Piperidin* oder *Morpholin* um, so entstehen unter Substitution von 2 Mol $Te(C_6H_5)_2$ hellgelbe *ionogene Tricarbonylverbindungen* gemäß:



⁵ W. Hieber, W. Abeck und H. K. Platzer, Z. anorg. Chem. **280**, 241 (1955); W. Hieber, K. Rieger und K. Englert, Z. anorg. Chem. **300**, 295, 304, 311 (1959). — Nach Versuchen von W. Beck und Mitarbeitern soll sich $Mn(CO)_3(H_2O)_2OH$ bei der Hydrolyse von $Mn(CO)_3C(CO_2C_2H_5)_3$ wie auch bei der Umsetzung von $Mn(CO)_5Br$ mit $Na_2N_2O_2$ oder mit $Ag(C(SO_2CH_3)_3)$ in Gegenwart von Wasser bilden, vgl. Dissertation Halvor Stang Smedal, Techn. Hochschule München 1966.

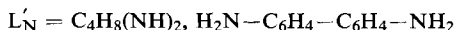
⁶ W. Hieber und W. Rohm, Angew. Chem. **80**, 621 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. **7**, 627 (1968).

Morpholin wirkt hierbei wie die anderen N-Basen als einzähliger Ligand, die Bindung erfolgt, wie das IR-Spektrum zeigt, über das stärker basische N-Atom. Die Substanzen sind in Äther und Pentan unlöslich. Die *ionogene Struktur* wird z.B. durch Fällungsreaktion mit $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^-$ bewiesen. Leitfähigkeitsmessungen in Aceton ermöglichen keine einwandfreie Entscheidung, da in diesem Medium ein Ligand abgespalten wird, wobei, wie auch in Methylenchlorid oder Benzol, je nach Art des Liganden tiefgelbe bis rotgelbe, *nichtionogene Tricarbonylkomplexe* entstehen:



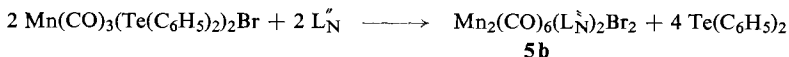
Auch bei der Umsetzung von $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{Te}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2\text{Br}$ mit 2 Mol eines solchen Liganden L_N in Äther erhält man dieselben Verbindungen. Die nichtionogene Struktur wird durch das Ausbleiben einer Fällung mit $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^-$ festgestellt, außerdem zeigt die Acetonlösung praktisch keine Leitfähigkeit. Die ionogenen und nichtionogenen Verbindungen haben infolge thermischer Abspaltung der N-Basen jeweils den gleichen *Schmelzpunkt*, nämlich den des Typs **4b**: $\text{L}_\text{N} = \text{Pyrrolidin } 180^\circ$, Piperidin 154° , Morpholin 173° .

Mit den bifunktionellen N-Basen *Piperazin* und *Benzidin* (L'_N) wurden hellgelbe, *zweikernige Komplexe* isoliert:



Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol und Leitfähigkeitsmessungen sind infolge Schwerlöslichkeit nicht möglich, der *ionogene Bau* der Verbindungen ergibt sich jedoch aus den IR-Spektren (s. u.).

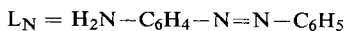
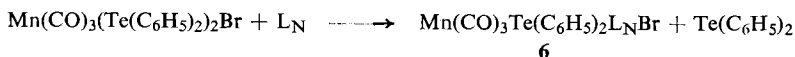
Im Gegensatz dazu führen die Reaktionen mit den aromatischen Aminen *Hydrazobenzol*, *Phenylhydrazin* und *Benzaldehydphenylhydrazon* (L''_N) zwar zu zweikernigen, aber *nichtionogenen* Komplexen gemäß:



Die Struktur wird durch Molekulargewichtsbestimmungen und Leitfähigkeitsmessungen sowie auch IR-spektroskopisch bestätigt.

Azobenzol zeigt unter den angewandten Bedingungen keine Reaktion, was wohl auf das konjugierte System zurückzuführen ist. Auch die Stickstoffheterocyclen Phthalimid, Isatin und Succinimid reagieren infolge des bereits sauren Charakters der NH-Gruppe nicht.

Mit *p-Amino-azobenzol* entsteht jedoch leicht eine einkernige Verbindung, in der der Ligand koordinativ einzählig über den Stickstoff der Aminogruppe fungiert:



IR-Spektren und Strukturfragen (gemeinsam mit *W. Beck*)

Die IR-Absorptionsspektren der beschriebenen Mangantricarbonylkomplexe weisen im Bereich von 2100 bis 1850/cm die zu erwartenden charakteristischen Banden endständiger CO-Gruppen auf.

Für die oktaedrisch konfigurierten einkernigen Verbindungen $Mn(CO)_3L_2X$ ist eine Aussage über die Stellung der Liganden *allein* auf Grund der Anzahl der ν CO-Banden nicht möglich, da für die zwei in Betracht kommenden geometrischen Isomeren jeweils 3 CO-Banden zu erwarten sind. Bei den in Tab. 1 angeführten Komplexen treten jedoch 3 starke Banden *gleicher Intensität* auf, die auf *cis*-Stellung der Liganden und CO-Gruppen hinweisen (Punktgruppe C_s , Abbild. 1), wie Vergleiche mit entsprechend gebauten Komplexen $Mn(CO)_3(P(OR)_3)_2X$ ⁷⁾ oder $Mn(CO)_3(PR_3)_2CO_2R$ ⁸⁾ und $[Os(CO)_3(PR_3)_2Cl]^{+9)}$ zeigen. Bei *trans*-Stellung von zwei Liganden sollte die kurzwellige ν CO-Bande nur schwach auftreten. Die *all-cis*-Stellung wird auch durch die Abstufung des *trans*-Effektes $CO > L > Halogen$ ($L = \text{Ligand}$) gefordert.

Tab. 1. CO-Absorptionsbanden der in Abbild. 1 dargestellten Verbindungen

Verb.- Typ	Ligand L	X	ν CO (cm ⁻¹)			Zustand
1a	$S(C_6H_5)_2$	Br	2019 s	1961 s	1922 s	KBr
1a	$S(C_6H_5)_2$	J	2023 s	1963 s	1925 s	KBr
1b	$Se(C_6H_5)_2$	Br	2021 s	1963 s	1925 s	KBr
2a	OC_4H_8	Br	2042 s	1933 s	sh	KBr
2a	CH_3OH	Br	2043 s	1932 s	1910 s	KBr
2a	C_2H_5OH	Br	2046 s	1936 s	1913 s	KBr
2b	H_2O	J	2034 s	1929 s	sh	KBr
2c	H_2O	OH	2031 s	1926 ss	sh	KBr
3a	C_4H_8S	Br	2038 s	1956 s	1939 s	CH_2Cl_2
3b*)	1,4-Dithian	Br	2033 s	1958 s	1903 s	KBr
4b	Pyrrolidin	Br	2025 s	1928 s	1902 s	CH_2Cl_2
4b	Piperidin	Br	2024 s	1924 s	1905 s	CH_2Cl_2
4b	Morpholin	Br	2023 s	1938 s	1905 s	CH_2Cl_2
5b	Hydrazobenzol	Br	2021 s	1965 s	1953 s	KBr
5b	Benzaldehydphenylhydrazon	Br	2026 s	1960 s	1949 s	KBr
5b	Phenylhydrazin	Br	2025 s	1966 s	1953 s	KBr
6**)	$Te(C_6H_5)_2, p\text{-Aminoazobenzol}$	Br	2023 s	1959 s	1923 s	KBr

*) Zweikernig: $Mn_2(CO)_6L_3Br_2$.

***) Punktklasse C_1 .

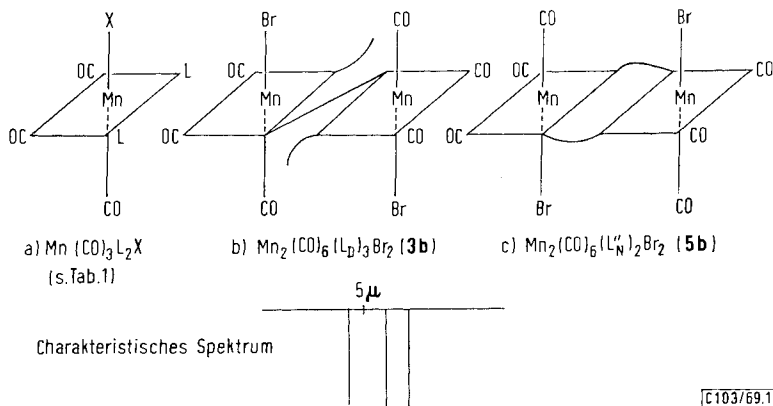
Das IR-Spektrum der zweikernigen Dithianverbindung $Mn_2(CO)_6(L_1)_3Br_2$ (**3b**) stimmt hinsichtlich Lage und Intensität der CO-Banden mit dem der einkernigen Komplexe des Typs $Mn(CO)_3L_2X$ überein. Es ist deshalb naheliegend, auch hier eine Struktur mit *cis*-Stellung der drei CO-Gruppen entsprechend Abbild. 1b anzunehmen. Eine Kopplung der CO-Gruppen über den Brückenliganden wird nicht beobachtet. Eine Struktur mit Br-Brücken ist auf Grund der gefundenen Formel auszuschließen.

⁷⁾ R. J. Angelici, F. Basolo und A. J. Poe, Nature [London] **195**, 993 (1962).

⁸⁾ Th. Kruck und M. Noack, Chem. Ber. **97**, 1963 (1964).

⁹⁾ W. Hieber, V. Frey und P. John, Chem. Ber. **100**, 1961 (1967).

Das gleiche IR-Spektrum wie die bisher beschriebenen Komplexe zeigen auch die dimeren nichtionogenen Verbindungen $\text{Mn}_2(\text{CO})_6(\text{L}'_{\text{N}})_2\text{Br}_2$ (**5b**), für die eine in Abbild. 1c angegebene Struktur vorgeschlagen wird (Punktgruppe $\text{C}_{2\text{h}}$ mit L'_{N} als Punktmasse).



Abbild. 1. Struktur der nichtionogenen Mangantricarbonylverbindungen

Die *Diaquojodo* (**2b**)- und die *Diaquohydroxo* (**2c**)-Verbindungen zeigen neben den OH-Valenzschwingungen bei 3396 und 3412/cm sowie den OH-Deformationsschwingungen bei 1600/cm starke Absorptionen bei 830, 715 und 690/cm, die nach *Gamo*¹⁰⁾ und *Satori*¹¹⁾ Deformationsschwingungen von H_2O sowie Metall-O-Valenzschwingungen entsprechen. *Diaquohydroxomangantricarbonyl* (**2c**) zeigt eine verschiedene Intensität der CO-Banden, was wohl auf die nahezu *gleichartige Ligandenumgebung* des Mn-Atoms ($\text{C}_s \rightarrow \text{C}_{3\text{v}}$) zurückzuführen ist.

Die Spektren der *ionisch gebauten Verbindungen* $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{L}'_{\text{N}})_3]\text{Br}$ (**4a**) zeigen eine mittelstarke Absorption und eine sehr intensive Bande, die nicht aufspaltet ($\text{A}_1 + \text{E}$) (Tab. 2). Dies läßt sich nur durch eine Struktur der Punktgruppe $\text{C}_{3\text{v}}$ erklären, d.h. *all-cis*-Anordnung der CO-Gruppen bzw. Liganden (Abbild. 2a), die auch bei den Komplexen $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]^+$ beobachtet wird¹²⁾.

Tab. 2. νCO -Banden der ionogenen Mangantricarbonylkomplexe $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{L}'_{\text{N}})_3]\text{Br}$ (**4a**) und $[\text{Mn}_2(\text{CO})_6(\text{L}'_{\text{N}})_3]\text{Br}_2$ (**5a**)

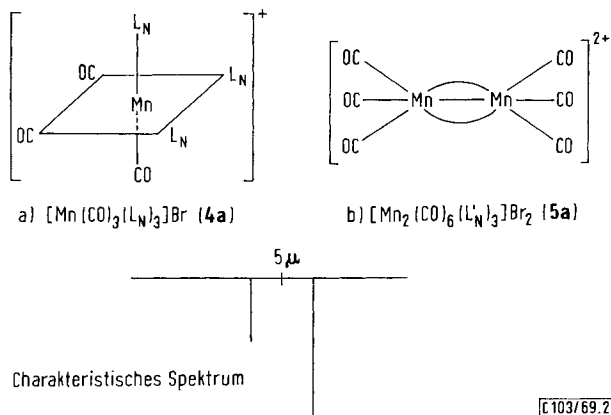
Verb.-Typ	Ligand L bzw. L'	νCO (cm ⁻¹)	Zustand
4a *)	Pyrrrolidin	2022 s 1911 ss	KBr
4a *)	Piperidin	2023 s 1912 ss	KBr
4a *)	Morpholin	2081 s 1914 ss	KBr
5a	Piperazin	2033 s 1911 ss	KBr
5a	Benzidin	2022 s 1955 ss (sh)	KBr

*) Diese Spektren dürfen nicht in CH_2Cl_2 aufgenommen werden, da hierin 1 Mol Ligand abgespalten wird.

¹⁰⁾ I. Gamo, Bull. chem. Soc. Japan **34**, 760, 765, 430, 1433 (1961).

¹¹⁾ G. Satori, C. Farlani und A. Damiana, J. inorg. nuclear Chem. **8**, 119 (1958).

¹²⁾ H. Behrens, E. Ruyter und H. Wakamatsu, Z. anorg. allg. Chem. **349**, 241 (1967).



Abbild. 2. Bau der Verbindungen der Punktklasse C_{3v}

Für die Verbindungen $[Mn_2(CO)_6(L'_N)_3]Br_2$ (5a), die ebenfalls ein für die Punktgruppe C_{3v} charakteristisches IR-Spektrum zeigen, wird die Struktur in Abbild. 2b) angenommen. Die beiden Oktaeder sind über eine gemeinsame Fläche verbrückt; Piperazin und Benzidin wirken ausschließlich als zweizählige Liganden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie sowie der Direktion der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen, danken wir für die Unterstützung unserer Arbeiten.

Beschreibung der Versuche

Sämtliche Versuche wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter gereinigtem Stickstoff durchgeführt. Auch die verwendeten Lösungsmittel waren absolut und stickstoffgesättigt. Die Bestimmung des Broms erfolgte bei den in Benzol löslichen Verbindungen durch Röntgenfluoreszenzanalysen in Lösung.

1) *Derivate mit Diphenylchalkogeniden (1a, b)*: Zu einer Mischung von 2 mMol des Chalkogenids ER_2 ($E = S; Se, R = C_6H_5$) und 30 ccm Benzol in einem Schlenk-Rohr mit aufgesetzter Soxhlet-Apparatur werden während 2 Stdn. 1 mMol $Mn(CO)_5X$ ($X = Br, J$) hinzuetriert und je nach Reaktionsfähigkeit 4–8 Stdn. bei 50° kräftig gerührt. Die gesamte Apparatur ist durch ein Hg-Ventil gegen Luft geschützt. Die filtrierte (G4), orange-farbene Lösung wird mit 50 ccm Petroläther überschichtet und zur vollständigen Kristallisation auf 6° gekühlt. Nach 20 Stdn. wird abgesaugt (G3), zur Entfernung des überschüss. Diphenylchalkogenids mit kaltem Petroläther gewaschen und i. Vak. getrocknet. Zur Reinigung wird aus Benzol/Pentan umkristallisiert. $Mn(CO)_3(S(C_6H_5)_2)_2X$ ($X = Br, J$) wird an Silicagel mit Benzol/n-Hexan chromatographiert und das so abgetrennte $(Mn(CO)_4X)_2$ IR-spektroskopisch identifiziert (Tab. 3).

2) *Derivate mit sauerstoffhaltigen Liganden*

a) *Halogenocarbonyle (2a, b)*: 1 mMol $Mn(CO)_3(S(C_6H_5)_2)_2X$ ($X = Br, J$) (1a) werden je nach Reaktionsfähigkeit 4–16 Stdn. bei 50° mit 20 mMol des betreffenden sauerstoffhaltigen Liganden $THF, CH_3OH, C_2H_5OH, H_2O$ (es werden in letzterem Fall noch 30 ccm Benzol zugesetzt) kräftig gerührt. Nach Filtration (G4) wird mit Pentan überschichtet und zur vollständigen Kristallisation auf 8° gekühlt. Zur Reinigung wird aus dem betr. Sauerstoffliganden/Pentan umkristallisiert. Die Diaquo-Verbindung 2b wird an Silicagel mit Benzol/Pentan chromatographiert.

Tab. 3. Dargestellte Mangantricarbonylkomplexe

Verb.- Typ	Verbindung	Aussehen	Mol.-Gew. ^{a)}		Schmp. ^{b)}		C		H		N	Ber. (J)	Leitfähigkeit v. d. d.	
			Ber.	Gef.	(i. allg. u. Zers.)	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.				Gef.
1a	$[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Br}]^c$	orangegelbe Nadeln	405.1	—	—	13.56	13.3	44.47	44.3	4.94	4.9	19.73	19.5	—
1a	$[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{J}]^e$	orangerot	452.1	—	—	12.13	12.2	39.39	39.0	4.42	4.4	28.07	28.0	—
1b	$[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{Se}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2\text{Br}]$	orangerote Schuppen	452.0	—	—	12.16	12.0	39.86	39.7	4.43	4.4	17.68	17.5	—
2a	$[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{OC}_4\text{H}_9)_2\text{Br}]$	orangegelbe Nadeln	363.0	—	—	15.14	15.1	36.40	36.3	4.41	4.4	22.02	22.0	—
2a	$[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{OH})_2\text{Br}]$	gelborange Kristalle	282.9	—	107°	19.42	19.3	21.23	21.0	2.83	2.8	28.25	28.2	—
2a	$[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2\text{Br}]$	orangegelb	312.9	—	—	17.56	17.4	26.87	26.7	3.84	3.7	25.54	25.3	—
2b	$[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{J}]$	rotgelb	301.9	—	—	18.20	18.2	11.93	11.9	1.33	1.3	42.03	42.0	—
2c	$[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{OH}]$	rotgelb	192.0	—	—	28.62	28.6	18.77	18.7	2.65	2.6	—	—	—
3a	$[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{SC}_4\text{H}_9)_2\text{Br}]$	rotgelbe Blättchen	395.1	—	54°	13.91	13.5	33.36	32.8	4.05	3.9	20.23	19.8	—
3b	$[\text{Mn}_2(\text{CO})_6(\text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_3\text{JBr}]$	hellgelbes Pulver	798.3	—	170°	13.77	13.8	27.09	27.0	3.00	3.0	20.03	19.8	—
4a	$[\text{Mn}_2(\text{CO})_6(\text{HNC}_5\text{H}_9)_3\text{JBr}]$	hellgelbe Kristalle	432.0	—	180°	12.72	12.5	41.68	41.4	6.31	6.3	18.50	18.4	9.73
4a	$[\text{Mn}_2(\text{CO})_6(\text{HNC}_5\text{H}_{10})_3\text{JBr}]$	hellgelbe Kristalle	474.0	—	154°	11.59	11.7	45.61	46.0	6.96	7.3	16.86	17.0	8.86
4a	$[\text{Mn}_2(\text{CO})_6(\text{HNC}_4\text{H}_9)_3\text{JBr}]$	hellgelbe Kristalle	480.0	—	173°	11.45	11.2	38.40	38.1	5.63	5.5	16.65	16.7	8.75
4a	$[\text{Mn}_2(\text{CO})_6(\text{HNC}_4\text{H}_9)_3\text{JBr}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$	hellgelb	670.0	—	—	8.20	8.2	—	—	—	—	—	—	6.27
4a	$[\text{Mn}_2(\text{CO})_6(\text{HNC}_5\text{H}_9)_3\text{JBr}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$	hellgelb	712.1	—	—	7.72	7.9	—	—	—	—	—	—	5.90
4a	$[\text{Mn}_2(\text{CO})_6(\text{HNC}_5\text{H}_9)_3\text{JBr}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$	hellgelb	718.0	—	—	7.65	7.6	—	—	—	—	—	—	5.85
4b	$[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{HNC}_4\text{H}_9)_2\text{Br}]$	rotgelbe Schuppen	361.0	—	180°	15.22	15.2	36.60	36.5	4.99	4.9	22.14	22.0	7.76
4b	$[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{HNC}_4\text{H}_9)_2\text{Br}]$	dunkelgelbe Kristalle	389.0	—	154°	14.13	14.0	40.14	39.7	5.67	5.8	20.55	20.3	7.20
4b	$[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{HNC}_4\text{H}_9)_2\text{Br}]$	goldgelbe Blättchen	393.0	—	173°	14.31	14.0	33.62	33.2	4.58	4.8	20.34	20.1	7.13
5a	$[\text{Mn}_2(\text{CO})_6(\text{HNC}_4\text{H}_9\text{NH}_2)_3\text{JBr}_2]$	hellgelbe Kristalle	695.9	—	170°	15.79	15.8	31.07	31.0	4.31	4.3	22.97	23.0	12.07
5a	$[\text{Mn}_2(\text{CO})_6(\text{H}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{NH}_2)_3\text{JBr}_2]$	hellgelbe Kristalle	980.1	—	180°	11.10	11.0	50.95	50.7	3.64	3.5	16.14	16.2	—
5b	$[\text{Mn}_2(\text{CO})_6(\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNHC}_6\text{H}_5)_2\text{Br}_2]$	hellgelbe Kristalle	802.0	800	120°	13.70	13.5	44.42	44.4	2.99	3.0	19.93	20.0	—
5b	$[\text{Mn}_2(\text{CO})_6(\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2)_2\text{Br}_2]$	hellgelbe Kristalle	653.9	660	130°	16.8	16.7	33.06	32.9	2.95	2.3	24.44	24.2	—
5b	$[\text{Mn}_2(\text{CO})_6(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{N}(\text{HC}_6\text{H}_5)_2)_2\text{Br}_2]$	hellgelbe Kristalle	828.0	849	121°	13.27	13.0	46.41	46.7	2.40	3.0	19.30	19.5	—
6	$[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{Te}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{H}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Br}]$ tiefrot	hellgelbe Kristalle	698.0	—	116°	7.86	7.8	46.41	46.3	3.15	3.2	11.70	11.6	—

SC_2H_5 = Tetrahydrothiophen, $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ = 1,4-Dithian, HNC_4H_9 = Pyrrolidin, $\text{HNC}_5\text{H}_{10}$ = Piperidin, $\text{HNC}_4\text{H}_9\text{O}$ = Morpholin, $\text{HNC}_4\text{H}_9\text{NH}$ = Piperazin, $\text{H}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{NH}_2$ = Benzidin, $\text{H}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5$ = *p*-Amino-azobenzol.

a) Osmometrisch in Benzol.

b) Es wurden nur exakte Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte angegeben.

c) $\text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$.

d) $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ in Aceton (25°).

e) Neben etwa 20% $(\text{Mn}(\text{CO})_4\text{X}_2)$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{J}$).

b) *Hydroxodiaquotricarbonylmangan (2c)*: 310 mg $Mn(CO)_3(H_2O)_2J$ (**2b**) werden mit 50 ccm 20proz. wäbr. *Hydrogencarbonat*-Lösung 20 Stdn. geschüttelt. Nach Extraktion mit Benzol wird mit dem 1.5fachen Volumen Pentan versetzt. Zur vollständigen Kristallisation kühlt man auf 8° und kristallisiert dann mehrmals aus Benzol/wäbr. Pentan um. Die Substanz löst sich leicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, dagegen nur wenig in Wasser und Pentan.

3) *Derivate mit hydrierten S-Heterocyclen*

a) *Bromo-bis(tetrahydrothiophen)-tricarbonylmangan (3a)*: Man erhitzt 452 mg (1 mMol) $Mn(CO)_3(Se(C_6H_5)_2)_2Br$ (**1b**) mit einer Lösung von 10 ccm *Tetrahydrothiophen* in 50 ccm Äther 6 Stdn. unter Rückfluß. Nach Abziehen des Äthers i. Vak. hinterbleibt ein rotes Öl. Man verreibt mehrmals mit kleinen Portionen Pentan und dekantiert. Anschließend versetzt man mit 5 ccm Pentan und kühlt auf -30° ab. Dabei fällt die Verbindung in rotgelben Blättchen aus. Man kristallisiert solange aus CH_2Cl_2 /Pentan um, bis das Tetrahydrothiophen (Geruch) verschwunden ist.

b) *Dibromo-tris(1,4-dithian)-hexacarbonyldimangan (3b)*: Man tropft zu 452 mg (1 mMol) $Mn(CO)_3(Se(C_6H_5)_2)_2Br$ (**1b**) unter kräftigem Rühren langsam eine Lösung von 720 mg (9 mMol) *1,4-Dithian* in 60 ccm Äther. Nach beendeter Zugabe erwärmt man unter Rückfluß, wobei während 2 Stdn. das Endprodukt entsteht. Die feinpulvrige Substanz wird abgesaugt (G4), mehrmals mit 10 ccm Äther und Benzol gewaschen und i. Vak. getrocknet. Die hellgelbe Verbindung ist in allen Lösungsmitteln unlöslich und zersetzt sich oberhalb 170°.

4) *Derivate mit monofunktionellen, hydrierten N-Heterocyclen*

a) *Darstellung der ionischen Verbindungen 4a*: Eine Lösung von 500 mg (1 mMol) $Mn(CO)_3(Te(C_6H_5)_2)_2Br$ (**1b**, Te statt Se) in 10 ccm der betr. *N-Base* wird langsam auf 70° erwärmt und 2 Stdn. kräftig gerührt. Man läßt abkühlen, versetzt bis zur beginnenden Kristallisation mit Pentan und kühlt zur vollständigen Kristallisation auf -30°. Die hellgelben Kristalle werden auf einer G4-Fritte gesammelt, mit Äther und Petroläther gewaschen und i. Vak. bei Raumtemp. getrocknet.

Tetraphenylborate: Eine Lösung von $[Mn(CO)_3(L_N)_3]Br$ in der betreffenden *N-Base* wird mit einer wäbr. Lösung von $Na[B(C_6H_5)_4]$ versetzt. Der nach einiger Zeit entstandene kristalline Niederschlag wird abfiltriert und mehrfach mit Äther gewaschen.

b) *Darstellung der nichtionogenen Komplexe 4b*: 0.2 mMol $[Mn(CO)_3(L_N)_3]Br$ werden in 20 ccm CH_2Cl_2 gelöst. Nach langsamer Zugabe von Pentan fallen feine dunkelgelbe bis rotgelbe Kristalle aus, die aus Benzol/Pentan umkristallisiert werden. In Lösung kann der betr. Ligand nachgewiesen werden.

5a) *Darstellung der Derivate mit Piperazin und Benzidin (5a)*: 500 mg (1 mMol) $Mn(CO)_3(Te(C_6H_5)_2)_2Br$ (**1b**, Te statt Se) werden langsam mit einer Lösung von 9 mMol der betr. *N-Base* (L'_N) in 100 ccm Äther unter Rückfluß erhitzt. Die hellgelben, feinkristallinen Verbindungen werden filtriert und mehrmals mit Äther und Benzol gewaschen. Sie sind in allen Lösungsmitteln unlöslich.

5b) *Derivate mit aromatischen Aminen (L'_N) (5b)*: 500 mg $Mn(CO)_3(Te(C_6H_5)_2)_2Br$ (**1b**, Te statt Se) (1 mMol) werden mit einem 9fachen Überschuß des betr. *Amins* in etwa 100 ccm Benzol versetzt und 6 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Bei Raumtemp. engt man auf ein Drittel des ursprünglichen Volumens ein und vervollständigt die beginnende Kristallisation durch Zugabe von Pentan oder Petroläther. Die Verbindungen werden abgesaugt, mehrmals aus Benzol/Pentan umkristallisiert und i. Hochvak. getrocknet.

Bromo-(p-amino-azobenzol)-diphenyltellur-mangantricarbonyl (6) wird ebenso dargestellt.