

ORGANOMETALLPHOSPHIN-SUBSTITUIERTE ÜBERGANGSMETALL-  
KOMPLEXE  
XI\*. ORGANOMETALLPHOSPHINCYCLOPENTADIENYLDICARBONYL-  
UND -METHYLCYCLOPENTADIENYLDICARBONYL-MANGAN-KOM-  
PLEXE

HERBERT SCHUMANN, OTHMAR STELZER, JÜRGEN KUHLMEY UND UDO NIEDER-  
REUTHER

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin, Berlin (Deutschland)*  
(Eingegangen den 20. Oktober 1970)

SUMMARY

The reaction of  $\pi$ -cyclopentadienylmanganese tricarbonyl or  $\pi$ -methylcyclopentadienylmanganese tricarbonyl with tri(*tert*-butyl)phosphine, tris(trimethylsilyl)-, tris(trimethylgermyl)-, and tris(trimethylstannyl)phosphine results in the elimination of one CO-ligand and the formation of corresponding (organometal phosphine)cyclopentadienylmanganese dicarbonyl and (organometal phosphine)methylcyclopentadienylmanganese dicarbonyl complexes. The IR, UV,  $^1\text{H}$  NMR and  $^{31}\text{P}$  NMR spectra are reported and discussed.

ZUSAMMENFASSUNG

$\pi$ -Cyclopentadienyltricarbonyl-mangan und (Methyl- $\pi$ -cyclopentadienyl)tricarbonyl-mangan reagieren mit Tri-*tert*-butyl-phosphin, Tris(trimethylsilyl)phosphin, Tris(trimethylgermyl)phosphin und Tris(trimethylstannyl)phosphin unter Abspaltung eines CO-Liganden und Bildung entsprechender (Organometallphosphin)cyclopentadienyldicarbonyl- und (Organometallphosphin)(methylcyclopentadienyl)dicarbonyl-mangan-Komplexe. Die Infrarot-, UV-,  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren werden mitgeteilt und diskutiert.

---

EINLEITUNG

Tris[triorganoelement(IVb)]phosphine sind in der Lage, als  $\sigma$ -Donatoren und  $\pi$ -Acceptoren in Metallocarbonylen CO-Gruppen zu ersetzen. So stellten wir kürzlich {Tris[triorganoelement(IVb)]phosphin} tricarbonyl-nickel- $^1$ , {Tris[triorganoele-

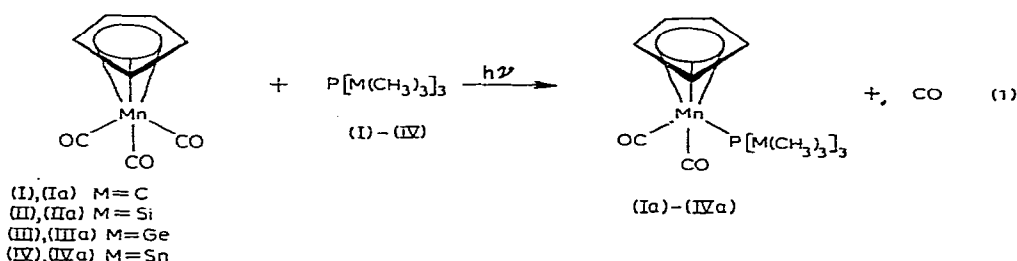
---

\* Für Teil X siehe Ref. 3.

ment(IVb)]phosphin}nitrosyldicarbonyl-kobalt-<sup>2</sup>, und {Tris[triorganoelement-(IVb)]phosphin}tetracarbonyl-eisen-<sup>3</sup>Komplexe dar. Nachfolgend wird über Darstellung und Eigenschaften von {Tris[triorganoelement(IVb)]phosphin}- $\pi$ -cyclopentadienyldicarbonyl- und - $\pi$ -(Methylcyclopentadienyl)dicarbonyl-mangan-Komplexen berichtet<sup>4</sup>.

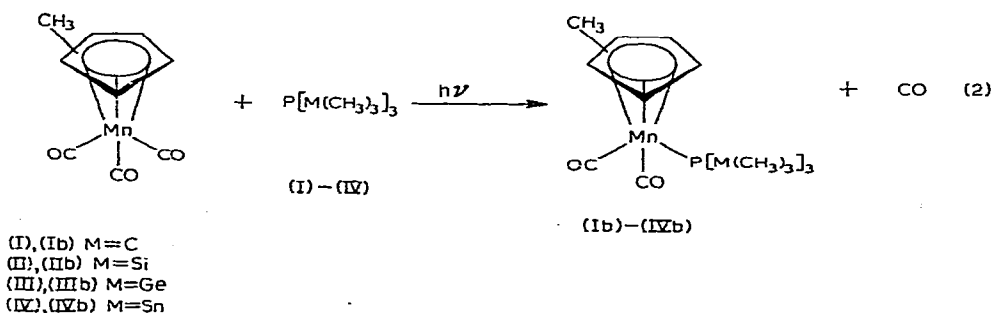
#### DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN

$\pi$ -Cyclopentadienyltricarbonyl-mangan reagiert mit Tri(tert-butyl)phosphin (I), Tris(trimethylsilyl)phosphin (II), Tris(trimethylgermyl)phosphin (III), bzw. Tris(trimethylstannyl)phosphin (IV) in Tetrahydrofuran bei UV-Bestrahlung und Raumtemperatur jeweils unter Substitution von nur einer CO-Gruppe durch organometall-substituiertes Phosphin:



Nach Abziehen des Lösungsmittels und Sublimation des Rückstandes im Vacuum fallen die Verbindungen als gelborange, sauerstoff- und hydrolyseempfindliche Kristalle an. An der Luft zersetzen sie sich unter Rotbraunfärbung. Sie sind in Benzol, Tetrahydrofuran und Cyclohexan löslich, während mit halogenierten Kohlenwasserstoffen rasche Reaktion unter Abscheidung eines braunen Niederschlages und gleichzeitiger CO-Entwicklung erfolgt.

Unter den gleichen Bedingungen bildet  $\pi$ -Methylcyclopentadienyltricarbonyl-mangan mit (I), (III) und (IV) die gelbgefärbten, überraschenderweise luftstabilen Komplexe (Ib), (IIIb) und (IVb) in hoher Reinheit, während die Reaktion von  $\pi$ -Methylcyclopentadienyltricarbonyl-mangan mit (II) [Tris(trimethylsilyl)phosphin]-methyl- $\pi$ -cyclopentadienyldicarbonyl-mangan (IIb) nur in unreiner, für spektroskopische Untersuchungen ungeeigneter Form liefert.



## SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN

## Infrarot-Spektren

Entsprechend der Lokalsymmetrie  $C_3$  am Mangan in den Verbindungen (Ia)–(IVa), (Ib), (IIb) und (IVb) treten in deren Schwingungsspektren je eine CO-Valenzschwingung der Rassen  $A'$  und  $A''$ , mit etwa gleicher Intensität auf. Die Zu-

TABELLE 1

IR-ABSORPTIONEN (IN  $CM^{-1}$ ) DER PHOSPHINE (I)–(IV) SOWIE DER KOMPLEXE (Ia)–(IVa) UND (Ib)–(IIIb) UND (IVb)

st = stark, m = mittel, s = schwach, Sch = Schulter.

Verbindung	$\nu(CO)$		$\nu_{2s}(PM_3)(E)$ $\nu_e(PM_3)(E_1)$	$\nu_s(PM_3)(A_1)$	$\Delta\nu$
	$A'$	$A''$			
$P[C(CH_3)_3]_3$ (I) <sup>a</sup>			662 m	637 m	
$\pi-C_5H_5(CO)_2MnP[C(CH_3)_3]_3$ (Ia) <sup>a</sup>	1918 st	1893 st	606 Sch	561 s	-56
$\pi-C_5H_5(CO)_2MnP[C(CH_3)_3]_3$ (Ia) <sup>b</sup>	1920 st	1891 st			
$\pi-CH_3C_5H_4(CO)_2MnP[C(CH_3)_3]_3$ (Ib) <sup>a</sup>	1927 st	1850 st	600 st	561 s	-62
$\pi-CH_3C_5H_4(CO)_2MnP[C(CH_3)_3]_3$ (Ib) <sup>b</sup>	1921 st	1892 st			
$P[Si(CH_3)_3]_3$ (II) <sup>a</sup>			460 st	380 m	
$\pi-C_5H_5(CO)_2MnP[Si(CH_3)_3]_3$ (IIa) <sup>a</sup>	1923 st	1859 st	444 s	348 s	-16
$\pi-C_5H_5(CO)_2MnP[Si(CH_3)_3]_3$ (IIa) <sup>b</sup>	1928 st	1848 st			
$P[Ge(CH_3)_3]_3$ (III) <sup>a</sup>			397 st	320 m	
$\pi-C_5H_5(CO)_2MnP[Ge(CH_3)_3]_3$ (IIIa) <sup>a</sup>	1923 st	1859 st	401 st	348 s	+4
$\pi-C_5H_5(CO)_2MnP[Ge(CH_3)_3]_3$ (IIIa) <sup>b</sup>	1923 st	1852 st			
$\pi-CH_3C_5H_4(CO)_2MnP[Ge(CH_3)_3]_3$ (IIIb) <sup>a</sup>	1920 st	1855 st	402 m	347 m	+5
$\pi-CH_3C_5H_4(CO)_2MnP[Ge(CH_3)_3]_3$ (IIIb) <sup>b</sup>	1925 st	1864 st			
$P[Sn(CH_3)_3]_3$ (IV) <sup>a</sup>			351 st	284 m	
$\pi-C_5H_5(CO)_2MnP[Sn(CH_3)_3]_3$ (IVa) <sup>a</sup>	1916 st	1825 st	355 m	341 s	+4
$\pi-C_5H_5(CO)_2MnP[Sn(CH_3)_3]_3$ (IVa) <sup>b</sup>	1919 st	1852 st			
$\pi-CH_3C_5H_4(CO)_2MnP[Sn(CH_3)_3]_3$ (IVb) <sup>a</sup>	1918 st	1851 st	359 m	354 s	+8
$\pi-CH_3C_5H_4(CO)_2MnP[Sn(CH_3)_3]_3$ (IVb) <sup>b</sup>	1918 st	1850 st			

<sup>a</sup> Perkin-Elmer Infrarot-Spektrophotometer Modelle 221 und 337, CsBr-Optik bzw. Gitter, in Nujol.

<sup>b</sup> In Pentan.

ordnung dieser beiden Banden (Tabelle 1) wurde nach der Methode der oszillierenden Dipole<sup>5</sup> getroffen, wonach die bei kürzeren Wellenlängen liegende Bande der Schwingung der Rasse  $A'$ , zuzuordnen ist. In Übereinstimmung mit den Befunden bei den analogen Nickel-<sup>1</sup>, Kobalt-<sup>2</sup> und Eisen-<sup>3</sup>Komplexen kann der Abfall der Schwingungsfrequenzen  $\nu(CO)(A')$  in der Reihenfolge (IIa) > (IIIa) > (Ia) = (IVa) bzw. (IIIb) > (Ib) = (IVb) mit einem Abfall des  $\pi$ -Acceptorvermögens der Phosphinliganden (I)–(IV) in entsprechender Reihenfolge interpretiert werden<sup>1</sup>.

Unter Vernachlässigung der Kopplung zwischen den inneren Schwingungen der Trimethylelement(IVb)-Gruppen und der  $\pi$ -Cyclopentadienyldicarbonylmangan- bzw.  $\pi$ -Methylcyclopentadienyldicarbonylmangan-Einheit lassen sich die inneren Koordinaten des Gerüsts Mn- $PM_3$  zur Beschreibung der  $PM_3$ -Valenzschwingungen verwenden. Für diese Molekülbruchstücke  $MnP_3$  der Lokalsymmetrie  $C_{3v}$  sind in der Rasse  $A_1$ , ebenso wie in der Rasse  $E$  jeweils drei Schwingungen zu erwarten [eine  $\nu_s(PM_3)(A_1)$ , eine  $\nu(Mn-P)(A_1)$ , eine  $\nu_e(PM_3)(E)$  und drei Deformationsbanden ( $A_1 + 2E$ )].

Ein Vergleich der Schwingungen  $\nu_e(\text{PM}_3)$  in den Komplexen (Ia)–(IVa), (Ib), (IIIb) und (IVb) mit den  $\nu_{as}(\text{PM}_3)$  der freien Phosphine (I)–(IV) (Tabelle 1) zeigt, dass die Frequenzdifferenzen  $\Delta\nu = \nu_e - \nu_{as}(\text{PM}_3)$  innerhalb der Reihe (Ia) > (IIa) > (IIIa) = (IVa) bzw. (Ib) > (IIIb) > (IVb) geringer werden bzw. sogar ein umgekehrtes Vorzeichen erhalten. Die Schwächung der P–M-Bindung nimmt also in dieser Reihenfolge ab. Durch die schwierige Zuordnung der  $\nu_e(\text{PC}_3)$  bzw.  $\nu_s(\text{PC}_3)$  ist die Einordnung von (I) bzw. (Ia) und (Ib) in diese Reihen mit einer gewissen Unsicherheit behaftet.

Die Zuordnung der Banden des Cyclopentadienylringes stösst infolge der Koinzidenz mit inneren Schwingungen der  $\text{M}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppen auf erhebliche Schwierigkeiten. Aus den Frequenztabellen ist jedoch zu ersehen, dass die Phosphinliganden kaum einen Einfluss auf die inneren Schwingungen des Cyclopentadienylringes ausüben.

### UV-Spektren

Die UV-Spektren der Komplexe (Ia)–(IVa), (Ib), (IIIb) und (IVb) wurden an etwa  $10^{-4}$  molaren Lösungen in Cyclohexan unter Inertgasatmosphäre aufgenommen. Die Deutung der beobachteten Banden (Tabelle 2) ist für Verbindungen dieses Typs wegen des unsymmetrischen Ligandenfeldes in der Umgebung des Manganatoms ausserordentlich schwierig. Für (IIa), (Ib) und (IVb) konnten die Extinktionswerte wegen der raschen Zersetzung der Komplexe in der stark verdünnten Lösung nicht exakt bestimmt werden.

### $^1\text{H-NMR-Spektren}$

Setzt man in den  $^1\text{H-NMR-Spektren}$  die Grösse der Kopplungskonstanten  $J(^1\text{H-C-M-}^{31}\text{P})$  als Mass für die Positivierung des Phosphors, so nimmt diese sowohl in der Reihe von (I) nach (IV), als auch von (Ia) nach (IVa), bzw. von (Ib) über (IIIb) nach (IVb) regelmässig ab (Tabelle 3). Aus dem Verlauf der Grösse  $\Delta J/J_L^{-1}$  innerhalb dieser beiden homologen Reihen leitet sich eine steigende Zuwachsrate des *s*-Charakters der P–M-Bindung bei der Komplexbildung entsprechend (II) < (I) < (III) < (IV) ab. Die Grössen  $\Delta J$  sind für die Manganverbindungen wesentlich kleiner als für die analogen Nickel-<sup>1</sup>, Kobalt-<sup>2</sup> und Eisen-<sup>3</sup> Komplexe. Die relative Änderung

TABELLE 2

UV-SPEKTROSKOPISCHE DATEN DER KOMPLEXE (Ia)–(IVa), (Ib), (IIIb) UND (IVb)  
Beckman DB, 10 mm-Quarzküvetten,  $10^{-4}$  M in  $\text{O}_2$ -freiem Cyclohexan.

Verbindung	(m $\mu$ )	$\epsilon$	(m $\mu$ )	$\epsilon$
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{Mn}$	211	23500	330	1400
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnP}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_3$ (Ia)	209	30600	369	600
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnP}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$ (IIa)	222	~100000	384	~1000
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnP}[\text{Ge}(\text{CH}_3)_3]_3$ (IIIa)	213	33000	366	500
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnP}[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]_3$ (IVa)	202	27900	340	4500
$\pi\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4(\text{CO})_3\text{Mn}$	209	27400	341	1400
$\pi\text{-ClI}_3\text{C}_5\text{H}_4(\text{CO})_2\text{MnP}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_3$ (Ib)	220	~100000	377	~1000
$\pi\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4(\text{CO})_2\text{MnP}[\text{Ge}(\text{CH}_3)_3]_3$ (IIIb)	213	33400	372	81
$\pi\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4(\text{CO})_2\text{MnP}[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]_3$ (IVb)	209	~100000	338	~1000

TABELLE 3

KOPPLUNGSKONSTANTEN  $J(^1\text{H}-\text{C}-\text{M}-^{31}\text{P})$  IM KOMPLEX ( $J_K$ ) UND IN DEN FREIEN LIGANDEN ( $J_L$ )  
Alle Werte in Hz; Varian A 60, 60 MHz, 5 proz. Lösungen in Benzol.

Verbindung	$J_K$	$J_L$	$\Delta J/J_L$
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnP}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_3$ (Ia)	11.0	9.7	0.134
$\pi\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4(\text{CO})_2\text{MnP}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_3$ (Ib)	11.0	9.7	0.134
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnP}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$ (IIa)	4.6	4.6	
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnP}[\text{Ge}(\text{CH}_3)_3]_3$ (IIIa)	4.2	4.0	0.050
$\pi\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4(\text{CO})_2\text{MnP}[\text{Ge}(\text{CH}_3)_3]_3$ (IIIb)	4.4	4.0	0.100
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnP}[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]_3$ (IVa)	2.8	1.95	0.436
$\pi\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4(\text{CO})_2\text{MnP}[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]_3$ (IVb)	2.7	1.95	0.385

des *s*-Charakters der Phosphor-Element(IVb)-Bindung ist somit in den hier behandelten Mangan-Komplexen für alle Tris[trimethylelement(IVb)]phosphine am geringsten. Der Grund hierfür ist in der gegenüber  $(\text{CO})_4\text{Fe-}$ ,  $(\text{CO})_5\text{Ni-}$  und  $(\text{CO})_2\text{(NO)Co-}$  sehr stark erhöhten  $\pi$ -Donatorstärke von  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn-}$  und  $\pi\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4(\text{CO})_2\text{Mn-}$  zu suchen, die ihrerseits eine gesteigerte Kompensation des Ladungsabzugs vom Phosphor bzw. aus der P-M-Bindung zur Folge hat.

### $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren

Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren wurden an gesättigten Lösungen der Komplexe in Tetrahydrofuran aufgenommen. Die Konzentrationsabhängigkeit der  $\delta$ -Werte beträgt maximal 2–3 ppm (Tabelle 4). Die Koordinationsverschiebung ist bei den hier untersuchten Mangan-Komplexen teilweise erheblich grösser als bei den entsprechenden Nickel-<sup>1</sup>, Kobalt-<sup>2</sup> und Eisen-<sup>3</sup> Verbindungen. Dies mag in erster Linie auf das durch induzierte Ringströme im  $\pi$ -gebundenen Cyclopentadienylring hervorgerufene Magnetfeld zurückzuführen sein, das in der Umgebung des Phosphorkernes dem äusseren Magnetfeld gleichgerichtet ist. Nach Grimm *et al.*<sup>6</sup> stellt die Koordinationsverschiebung  $\Delta = \delta_K - \delta_L$  ein Mass für die Änderung des Bindungswinkels M-P-M beim Übergang vom freien Phosphin zum entsprechenden Komplex dar. Das bedeutet, dass die Valenzwinkelauflöschung in der Reihenfolge (II)  $\rightarrow$  (IV)  $\rightarrow$  (I)  $\rightarrow$  (III) abnimmt.

TABELLE 4

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN DER  $^{31}\text{P}$ -NMR-SIGNALE DER KOMPLEXE (Ia)–(IVa) UND (Ib)–(IVb) ( $\delta_K$ ) UND DER FREIEN LIGANDEN (I)–(IV) ( $\delta_L$ )

$\delta$ -Werte in ppm; 85 proz. Phosphorsäure als externer Standard; Varian HA-100 (40.5 MHz), in Tetrahydrofuran).

Verbindung	$\delta_K$	$\delta_L$	$\Delta$
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnP}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_3$ (Ia)	-150	-62.7	-87.3
$\pi\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4(\text{CO})_2\text{MnP}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_3$ (Ib)	-138	-62.7	-75.3
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnP}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$ (IIa)	+89.2	+251	-161.8
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnP}[\text{Ge}(\text{CH}_3)_3]_3$ (IIIa)	+157	+228	-71
$\pi\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4(\text{CO})_2\text{MnP}[\text{Ge}(\text{CH}_3)_3]_3$ (IIIb)	+154	+228	-74
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnP}[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]_3$ (IVa)	+220	+330	-110
$\pi\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4(\text{CO})_2\text{MnP}[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]_3$ (IVb)	+216	+330	-114

TABELLE 5  
DARSTELLUNG DER VERBINDUNGEN (Ia)-(IVa) UND (Ib)-(IVb)<sup>a</sup>

Phosphin	RMn(CO) <sub>3</sub>		Reaktionsprodukt	Ausbeute		Zers. P. (°C)			
	(g)	(mMol)		(g)	(%)				
I	0.202	1	$\pi$ -C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	0.204	1	$\pi$ -C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> (CO) <sub>2</sub> MnP[C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> (Ia)	0.3	80	110
I	2.02 <sup>b</sup>	10	$\pi$ -CH <sub>3</sub> C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	2.18	10	$\pi$ -CH <sub>3</sub> C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> (CO) <sub>2</sub> MnP[C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> (Ib)	3.3	85	120
II	0.251	1	$\pi$ -C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	0.204	1	$\pi$ -C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> (CO) <sub>2</sub> MnP[Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> (IIa)	0.32	75	120
III	0.384	1	$\pi$ -C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	0.204	1	$\pi$ -C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> (CO) <sub>2</sub> MnP[Ge(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> (IIIa)	0.53	95	100
III	3.84 <sup>c</sup>	10	$\pi$ -CH <sub>3</sub> C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	2.18	10	$\pi$ -CH <sub>3</sub> C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> (CO) <sub>2</sub> MnP[Ge(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> (IIIb)	4.8	84	223
IV	0.522	1	$\pi$ -C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	0.204	1	$\pi$ -C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> (CO) <sub>2</sub> MnP[Sn(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> (IVa)	0.68	98	140
IV	5.22 <sup>d</sup>	10	$\pi$ -CH <sub>3</sub> C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	2.18	10	$\pi$ -CH <sub>3</sub> C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> (CO) <sub>2</sub> MnP[Sn(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> (IVb)	6.4	90	130

<sup>a</sup> Lösungsmittel: Tetrahydrofuran, 10 ml; Reaktionszeit: 6 Stdn. <sup>b</sup> Lösungsmittel: Tetrahydrofuran, 75 ml; Reaktionszeit: 5 Stdn. <sup>c</sup> Lösungsmittel: Tetrahydrofuran, 75 ml; Reaktionszeit: 8 Stdn. <sup>d</sup> Lösungsmittel: Tetrahydrofuran, 75 ml; Reaktionszeit: 6 Stdn.

## DISKUSSION DER MESSERGEBNISSE

Die aus den  $\nu(\text{CO})(A')$  abgeleitete Abnahme des relativen  $\pi$ -Acceptorvermögens der Organoelementphosphine (I)–(IV) in der Reihenfolge (II) > (III) > (I) = (IV), die aus der Frequenzdifferenz  $\nu_e(\text{PM}_3) - \nu_{as}(\text{PM}_3)$  abgeleitete Abnahme der Schwächung der P–M-Bindung bei der Komplexbildung in der Reihenfolge (I) > (II) > (III) = (IV) und die aus der Kopplungskonstante  $J(^1\text{H}-\text{C}-\text{M}-^{31}\text{P})$  bezogene relative Änderung des  $s$ -Charakters der P–M-Bindung bei der Komplexbildung in Richtung (II) < (I) < (III) < (IV) entsprechen qualitativ weitgehend den Befunden bei den entsprechenden Tricarbonylnickel<sup>1</sup>, Nitrosyl-dicarbonyl-kobalt<sup>2</sup> und Tetracarbonyl-eisen<sup>3</sup> Komplexen. Lediglich die  $\delta$ -Werte der <sup>31</sup>P-NMR-Messungen stimmen in ihrer Reihenfolge nicht mit den vorgenannten Komplexen überein. Das mag zum einen auf den Einfluss des Ringstromes im am Mangan gebundenen Cyclopentadienylrest zurückzuführen sein, und zum anderen auch durch die gegenüber den bisher betrachteten Metallcarbonylresten<sup>1–3</sup> sehr stark erhöhte  $\pi$ -Donatorstärke der  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn}$ -Reste hervorgerufen werden. Die an Hand der analogen Tricarbonylnickel-Komplexe<sup>1</sup> abgeleitete Modellvorstellung von sich gegenseitig synergistisch beeinflussenden  $\pi$ -Acceptor- und  $\sigma$ -Donoreigenschaften der Phosphinliganden kann auch auf [(Organometall)phosphin]- $\pi$ -cyclopentadienyldicarbonyl- und -(methyl- $\pi$ -cyclopentadienyl)dicarbonyl-mangan-Komplexe sinnvoll übertragen werden.

## EXPERIMENTELLES

Tabelle 5 gibt einen Überblick über die eingesetzten Mengen an Organometallphosphin und  $\pi$ -Cyclopentadienyltricarbonyl-mangan bzw. (Methyl- $\pi$ -cyclopentadienyl)tricarbonyl-mangan, über die Reaktionszeiten und die Ausbeuten und Zersetzungspunkte der erhaltenen Komplexe. Aus Tabelle 6 sind die Analysenwerte

TABELLE 6

ANALYSENWERTE DER VERBINDUNGEN (Ia)–(IVa) UND (Ib)–(IVb)

Verbindung	Mol.-Gew.	Analysenwerte, gef. (ber.) (%)		
	gef. <sup>a</sup> (ber.)	C	H	P
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnP}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_3$ (Ia)	381 (378.38)	61.00 (60.31)	8.51 (8.52)	8.31 (8.19)
$\pi\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4(\text{CO})_2\text{MnP}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_3$ (Ib)	400 (392.41)	61.80 (61.22)	8.82 (8.73)	7.62 (7.89)
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnP}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$ (IIa)	434 (426.62)	45.20 (45.05)	7.62 (7.56)	7.43 (7.26)
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnP}[\text{Ge}(\text{CH}_3)_3]_3$ (IIIa)	582 (560.15)	34.40 (34.31)	5.78 (5.76)	5.75 (5.53)
$\pi\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnP}[\text{Ge}(\text{CH}_3)_3]_3$ (IIIb)	544 (574.18)	35.05 (35.56)	5.81 (5.97)	5.55 (5.39)
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnP}[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]_3$ (IVa)	710 (698.45)	27.90 (27.52)	4.68 (4.62)	4.20 (4.43)
$\pi\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnP}[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]_3$ (IVb)	728 (712.48)	29.00 (28.66)	4.92 (4.81)	4.31 (4.35)

<sup>a</sup> Kryoskopisch in Benzol.

der Verbindungen zu entnehmen. Alle Komplexe wurden unter Ausschluss von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit unter sorgfältig von Sauerstoff und Wasser befreitem Stickstoff dargestellt. Eine Lösung des Mangankomplexes in 75 bzw. 10 ml Tetrahydrofuran wurde mit der angegebenen Menge des jeweiligen Organometallphosphins versetzt und in einer Bestrahlungsapparatur unter magnetischem Rühren mit UV-Licht (Quarzlampe Q 81 Hanau) bei Zimmertemperatur bestrahlt. Die Umsetzungen wurden an Hand der abgespaltenen Mengen Kohlenmonoxid verfolgt. Hierzu wurde ein mit Wasser oder Quecksilber gefüllter Gasometer mit vorgeschaltetem Trockenrohr ( $P_4O_{10}$  oder Silicagel) verwendet. Man entfernte nach Abspaltung der berechneten Menge Kohlenmonoxid das Lösungsmittel im Vacuum ( $0-20^\circ/10^{-3}$  mm) kristallisierte mehrmals aus Pentan um und sublimierte bei  $80-100^\circ C/10^{-4}-10^{-5}$  mm.

### Infrarot-Spektren

*Ia, (Nujol).* 1918 st, 1893 st, 1460 st, 1450 st, 1430 st, 1400 m, 1375 s, 1365 st, 1340 st, 1330 m, 1156 st, 1120 s, 1053 s, 1021 m, 1010 Sch, 930 m, 855 m, 842 m, 823 st, 813 m, 802 m, 622 st, 615 st, 606 Sch, 595 st, 581 Sch, 577 s, 561 s, 535 m, 525 m, 493 st, 485 Sch, 475 Sch  $cm^{-1}$ .

*Ib, (Nujol).* 1927 st, 1850 st, 1490 st, 1470 s, 1460 st, 1400 s, 1395 s, 1380 st, 1350 m, 1168 m, 1081 s, 1075 s, 1050 s, 1035 s, 1023 s, 930 s, 848 s, 828 m, 820 m, 803 m, 665 st, 635 s, 615 Sch, 600 st, 580 s, 561 s, 540 s, 535 s, 495 st, 490 Sch, 480 Sch, 377 s, 347 s  $cm^{-1}$ .

*IIa, (Nujol).* 1923 st, 1859 st, 1460 m, 1450 m, 1400 s, 1375 m, 1360 Sch, 1310 s, 1265 Sch, 1253 st, 1117 s, 1015 s, 1008 s, 885 Sch, 860 Sch, 840 st, 828 st, 810 st, 760 s, 745 s, 688 m, 657 st, 635 Sch, 626 st, 615 st, 600 s, 587 st, 536 s, 519 s, 444 s, 387 s, 348 s  $cm^{-1}$ .

*IIIa, (Nujol).* 1923 st, 1859 st, 1450 m, 1405 m, 1390 m, 1365 m, 1350 s, 1260 s, 1243 m, 1235 m, 1152 s, 1115 s, 1060 s, 1015 m, 1007 m, 940 s, 910 s, 845 Sch, 820 st, 808 st, 765 Sch, 750 Sch, 668 Sch, 660 st, 635 st, 618 st, 605 Sch, 598 st, 563 st, 570 Sch, 545 st, 525 m, 478 s, 408 Sch, 401 st, 381 s, 348 s  $cm^{-1}$ .

*IIIb, (Nujol).* 1920 st, 1855 st, 1460 m, 1405 m, 1375 m, 1240 m, 1232 st, 1062 s, 1041 m, 1026 m, 925 m, 892 Sch, 815 st, 752 Sch, 716 Sch, 690 s, 668 Sch, 656 st, 627 m, 612 Sch, 609 st, 592 st, 565 Sch, 558 st, 535 m, 520 m, 470 m, 402 m, 347 m  $cm^{-1}$ .

*IVa, (Nujol).* 1916 st, 1852 st, 1450 st, 1430 Sch, 1400 s, 1355 m, 1340 s, 1180 m, 1175 m, 1115 s, 1060 s, 1013 s, 1005 s, 842 s, 822 m, 804 m, 762 st, 658 s, 615 st, 600 s, 588 s, 534 Sch, 524 st, 503 m, 473 s, 355 m, 341 s  $cm^{-1}$ .

*IVb, (Nujol).* 1918 st, 1851 st, 1458 st, 1404 s, 1376 m, 1180 m, 1175 m, 1062 s, 1041 m, 1026 m, 925 m, 891 Sch, 820 m, 804 m, 760 st, 658 s, 614 st, 600 s, 582 s, 534 Sch, 522 st, 502 m, 470 m, 359 m, 354 s  $cm^{-1}$ .

DANK

Unserer besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Strohmeier vom Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg für die Zurverfügungstellung von  $\pi$ -Cyclopentadienyltricarboxyl-mangan und Herrn Priv.-Doz. Dr. A. Schmidpeter vom Institut für Anorganische Chemie der Universität München für die Aufnahme der  $^{31}P$ -NMR-Spektren. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung.



## LITERATUR

- 1 H. SCHUMANN, O. STELZER, U. NIEDERREUTHER UND L. RÖSCH, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 1383.
- 2 H. SCHUMANN, O. STELZER UND U. NIEDERREUTHER, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 1391.
- 3 H. SCHUMANN, O. STELZER, U. NIEDERREUTHER UND L. RÖSCH, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 2350.
- 4 H. SCHUMANN, O. STELZER UND U. NIEDERREUTHER, *J. Organometal. Chem.*, 16 (1969) P64.
- 5 M. A. EL-SAYED UND H. D. KAESZ, *J. Mol. Spectrosc.*, 9 (1962) 310.
- 6 S. O. GRIMM, D. A. WHEATLAND UND W. MC FARLANE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 5573.

*J. Organometal. Chem.*, 28 (1971) 105-113