

Preliminary communication

Organometallphosphin-substituierte Übergangsmetallkomplexe
 XIII*. Zweikernige Tetracarbonylmangan-organometallphosphin-komplexe

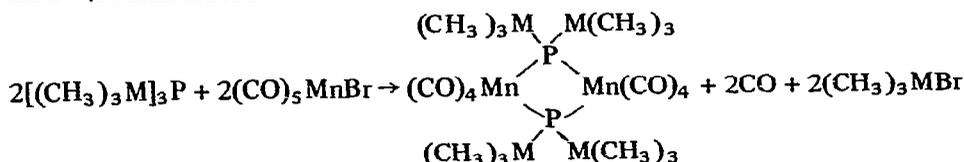
HERBERT SCHUMANN und HEINZ-JÜRGEN KROTH

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin,
 Berlin (Deutschland)

(Eingegangen den 20. August 1971)

Pentacarbonyl-mangan- und -rhenium-halogenide reagieren mit Trimethylsilyl-diphenylphosphin unter Spaltung der Silicium-Phosphor-Bindung und Bildung zweikerniger Komplexe $[(CO)_4MP(C_6H_5)_2]_2$, in denen je zwei Mangan- bzw. Rheniumatome über Diphenylphosphingruppen verbrückt sind². Analog gelang soeben die Spaltung einer Zinn-Arsen-Bindung in $(CO)_5WAs(CH_3)_2 [Sn(CH_3)_3]$ durch $(CH_3)_2PCl$ unter Bildung von $(CO)_5WAs(CH_3)_2 [P(CH_3)_2]$, das mit $(CO)_5Cr(OC_4H_9)$ zu $(CO)_5WAs(CH_3)_2P(CH_3)_2Cr(CO)_5$ weiterreagiert³. Wir versuchten durch Umsetzung von Pentacarbonylmanganbromid mit Tris(trimethylelement-IVB)-phosphinen Komplexe zu erhalten, in denen das verbrückende Phosphoratom zwei Trimethylelement-IVBreste trägt.

Werden Tris(trimethylgermyl)-phosphin oder Tris(trimethylstannyl)-phosphin in Diäthylenglykoldimethyläther bei 60 - 70° unter Argonatmosphäre mit Pentacarbonylmanganbromid umgesetzt, so bilden sich nach kurzer Zeit unter Eliminierung von jeweils einer CO-Gruppe pro Pentacarbonylmanganbromid und Abspaltung von Trimethylgermaniumbromid bzw. Trimethylzinnbromid die Komplexe $\{(CO)_4MnP[M(CH_3)_3]_2\}$ in ca. 80 % Rohausbeute:



(I) M = Ge, (II) M = Sn

Nach dem Auswaschen des beim Abkühlen der Reaktionsmischung ausgefallenen Rohproduktes mit Pentan erhält man I und II in Form orangeroter, spektroskopisch reiner Kristalle, die unter Zersetzung oberhalb 100° schmelzen. Vollständige Elementaranalysen und kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol bestätigen die dimere Zusammensetzung. Die ¹H-NMR-Spektren** zeigen jeweils

*XII. Mitteilung, siehe Ref. 1.

**Varian DA 60 (60 MHz), 5-proz. Lösung in Benzol.

nur ein Dublettsignal mit im Vergleich zu den freien Organometallphosphinen deutlich vergrößerter Kopplungskonstante $J(^1\text{H-C-M}^{-31}\text{P}) = 4.5 \text{ Hz (I)}$ bzw. 3.0 Hz (II) , was mit früheren, an entsprechenden einkernigen Organometallphosphin-Übergangsmetallkomplexen gemachten Beobachtungen im Einklang steht⁴.

Die Infrarot-Spektren* der Verbindungen zeigen jeweils sieben CO-Valenzschwingungsbanden (I : 2082m, 2074s, 2030 (Sch), 2014 st, 2004 st, 1961 s, 1948 st; II : 2082 m, 2074 s, 2046 (Sch), 2012 st, 1998 st, 1960 s, 1948 st cm^{-1}). Neben den für das Gerüst $(\text{CO})_4 \text{Mn} \begin{smallmatrix} \text{P} \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix} \text{Mn}(\text{CO})_4$ (planarer Mn_2P_2 -Vierring mit *cis*-konfigurierten $\text{Mn}(\text{CO})_4$ -Gruppen, Symmetrie C_{2v}) zu erwartenden vier starken bis mittelstarken CO-Banden² erscheinen drei weitere schwache Banden, die auf den symmetrierniedrigenden Einfluss der Trimethylelement-IVb-reste an den Phosphoratomen zurückzuführen sind. Die gleichen Verhältnisse wurden auch an analogen $[(\text{CO})_4 \text{Mn-S-Sn}(\text{CH}_3)_3]_2$ -Komplexen beobachtet⁵.

LITERATUR

- 1 H. Schumann, O. Stelzer, J. Kuhlmeier und U. Niederreuther, *Chem. Ber.* 104 (1971) 993.
- 2 E.W. Abel und I.H. Sabherwal, *J. Organometal. Chem.*, 10 (1967) 491.
- 3 H. Vahrenkamp und W. Ehrl, *Angew. Chem.*, 83 (1971) 501.
- 4 H. Schumann, *Angew. Chem.*, 81 (1969) 970.
- 5 H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 3580.

*Perkin-Elmer 457, verd. Lösungen in Pentan.

J. Organometal. Chem., 32 (1971) C47–C48