Komplexchemie polyfunktioneller Liganden, 52 [1] Hydrido- und Deuterido-mangan(I)-carbonyl-Komplexe des 1.1.1-Tris(diphenylphosphinomethyl)ethans

Complex Chemistry of Polyfunctional Ligands, 52 [1]
Hydrido- and Deuterido-manganese(I)-carbonyl Complexes
of 1,1,1-Tris(diphenylphosphinomethyl)ethane

Jochen Ellermann* und Helmut A. Lindner

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen–Nürnberg,
Egerlandstraße 1, D-8520 Erlangen

Z. Naturforsch. **34b**, 799–804 (1979); eingegangen am 26. März 1979

Deuterido-manganese(I)-carbonyl Complexes, 1,1,1-Tris(diphenylphosphinomethyl)ethane,
Vibrational Spectra, ^{31}P NMR, ^1H NMR

$[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3]\text{ClO}_4$ (**1a**) ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) reacts with NaBH_4 on UV irradiation to yield $\text{HMn}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$ (**2a**). $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3]\text{BR}_4$ (**1b**) gives only decomposition products. Boiling of **1a** or **b** and NaOH in acetone/water does not give **2a** but the new hydride $\text{HMn}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PR}_2$ (**3a**). This compound cannot be prepared on ultraviolet irradiation of a solution of **1a** or **b** and NaBH_4 in methyl alcohol or acetone. The analogous deuterides $\text{DMn}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$ (**2b**) and $\text{DMn}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PR}_2$ (**3b**) were also prepared. The new compounds were characterized by their IR, Raman, ^1H NMR and ^{31}P NMR spectra.

Phosphinsubstituierte Hydrido-mangan(I)-Verbindungen sind bekannt [2–6], sie werden unter anderem durch thermische Umsetzungen von $\text{HMn}(\text{CO})_5$ mit Organophosphinliganden synthetisiert [2]. Bemerkenswert erscheint, daß in Systemen wie $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ /monotertiäres Phosphin/organische Lösungsmittel auch die Bildung von Hydridokomplexen $\text{HMn}(\text{CO})_4\text{L}$ [4] und $\text{HMn}(\text{CO})_3\text{L}_2$ [3, 5] beobachtet wurde. Der Wasserstoff entstammt vermutlich den verwendeten Lösungsmitteln [3, 5]. Bei unseren Arbeiten über photochemische Umsetzungen am Kation $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3]^+$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) [1] fanden wir, daß Hydrido- und Deuterido-mangan(I)-Komplexe auch auf photochemischem Wege zugänglich sind.

Ergebnisse und Diskussion

1. Präparative Ergebnisse

Setzt man $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3]\text{ClO}_4$ (**1a**) [7], welches aus $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ und $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_3$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) über $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3][\text{Mn}(\text{CO})_5]$ [7] erhalten wird, und NaBH_4 in Methanol dem UV-Licht aus, so färbt sich die Reaktionslösung nach kurzer Zeit gelbgrün und nach etwa einer

Stunde ist die Abscheidung von schmutziggrünem $\text{HMn}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$ (**2a**) [Gl. (1)] beendet.

2a wird abgesaugt und durch Waschen mit Methanol von nichtumgesetzter Ausgangsverbindung befreit. Nach Trocknung im Hochvakuum liegt **2a** in analysenreiner Form vor. Es löst sich in chlorierten Kohlenwasserstoffen, wobei jedoch, wie schon früher berichtet [8], langsame Umwandlung in den entsprechenden Chlorokomplex $\text{ClMn}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$ [1] zu beobachten ist (in den IR- und ^{31}P -NMR-Spektren findet man zusätzlich die Banden und Signale dieser Verbindung). Außer in Tetrahydrofuran ist **2a** in den gebräuchlichsten organischen Lösungsmitteln praktisch unlöslich.

Bestrahlt man $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3]\text{BR}_4$ (**1b**) [7] ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) und NaBH_4 in methanolischer bzw. acetonischer Lösung mit UV-Licht, so erhält man in beiden Fällen Zersetzungsprodukte, welche nicht weiter identifiziert wurden.

Der Versuch, **2a** auch auf thermischem Wege durch Umsetzung von **1a** bzw. **b** mit Lauge (OH^-) gemäß Gl. (2) zu erhalten,

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. J. Ellermann.

ergab ein überraschendes Ergebnis. Erhitzt man **1a** bzw. **1b** in Aceton/Wasser (5:1) mit überschüssigem, festen Natriumhydroxid unter Rückfluß fünf Tage, so erhält man nicht **2a**, sondern in guter Ausbeute das Hydrid $\text{HMn}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PR}_2$ (**3a**), das bisher auf photochemischem Wege nicht erhalten werden konnte. Ob die verwendeten Lösungsmittel oder OH^- als Hydridüberträger wirken, konnte nicht geklärt werden.

3a fällt nach weiterem Wasserzusatz als mikrokristallines, schwach hellgelbes Kristallpulver an und zeigt mit Ausnahme von Aceton, in dem es praktisch unlöslich ist, in Tetrahydrofuran, Benzol und Ether mäßige Löslichkeit. In chlorierten Kohlenwasserstoffen tritt ebenso wie bei **2a** langsame Umwandlung in die Chloroverbindung $\text{ClMn}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PR}_2$ ein.

Durch analoge Umsetzungen von **1a** mit NaBD_4 in d^4 -Methanol bzw. von **1a, b** in d^6 -Aceton/ D_2O / NaOD konnten die Verbindungen

$\text{DMn}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$ (**2b**) und $\text{DMn}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PR}_2$ (**3b**) erhalten werden, welche in ihren Eigenschaften den entsprechenden Hydridverbindungen gleichen.

2. Schwingungsspektren

In den IR-Spektren der Hydrido- und Deuterido-dicarbonyl-mangan(+I)-Verbindungen **2a** und **b** findet man zwei starke Absorptionen bei ca. 1916 und 1850 cm^{-1} entsprechend zwei CO-Gruppen in *cis*-Anordnung. Die deutliche Verschiebung dieser Banden nach niedrigeren Wellenzahlen (im Vergleich zum entsprechenden Chlorokomplex $\text{ClMn}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$ [1]) resultiert aus der höheren Elektronendichte am Mangan, da sowohl H als auch D kein π -Acceptorvermögen besitzen (Tab. I).

$\nu(\text{MnH})$ konnte in den IR-Spektren von **2a** nicht aufgefunden werden (Tab. I). Dies erscheint plausibel, da bei **2b** $\nu(\text{MnD})$ bei 1310 cm^{-1} erscheint (Tab. I) und $\nu(\text{MnH})$ demzufolge bei ca. 1800 cm^{-1} zu erwarten ist [$\nu(\text{MnH})/\nu(\text{MnD}) = \sqrt{2}$]. Dieser Bereich wird aber durch die sehr starke $\nu(\text{CO})$ -Absorption bei ca. 1850 cm^{-1} überdeckt. Bei der Verbindung $\text{HMn}(\text{CO})_2(\text{PF}_3)_3$ findet man die $\nu(\text{MnH})$ -Absorption bei 1823 cm^{-1} [9]. Ein Raman-Spektrum, welches zur Klärung hätte beitragen können, war leider nicht erhältlich, da sich **2a** im Gegensatz zu **2b** schon bei sehr geringer Laserleistung zersetzt.

$\delta(\text{MnH})$ kann ebenfalls nicht sicher aufgefunden werden. Im Erwartungsbereich bei ca. 850 cm^{-1} [10] (die korrespondierende $\delta(\text{MnD})$ -Schwingung findet sich bei 626 cm^{-1} , Tab. I) ist bereits eine mittelstarke Ligandenbande vorhanden. Es kann nicht ausgeschlossen werden, daß $\delta(\text{MnH})$ von dieser Ligandenbande überdeckt wird.

Tab. I. Charakteristische Schwingungsbanden von $\text{EMn}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$ (E = H: **2a**; D: **2b**) in cm^{-1} .

Verbindung: Spektrum: Phase:	2a IR KBr ^a	CH_2Cl_2	Raman fest	2b IR KBr ^a	CH_2Cl_2	Raman fest
$\nu(\text{CO}) \text{ A}' + \text{A}''$	1916 sst 1851 sst	1958 s-m ^c 1920 sst 1858 sst	Zersetzung	1915 sst 1850 sst 1310 m	1959 s-m ^c 1919 st 1859 st 1310 Sch ^d	1902 s, br 1846 s-m, br 1304 s, br
$\nu(\text{MnD})$						
Ligand + $\delta(\text{MnH})$	840 m-st	838 m				
$\delta(\text{MnCO})$	652 m	650 m		676 m-st ? 638 st 626 st 616 st	639 m 626 m 618 m	670 s, br ? 618 s-m
$\delta(\text{MnD})$	621 s-m	621 s				
$\alpha(\text{CCC})^b$	596 Sch					
$\delta(\text{MnCO})$	590 st	591 m		590 s	590 Sch	
$\delta(\text{MnCO}) + \nu(\text{MnC}) ?$	555 m-st	552 s-m		569 m	563 s, br	565 m-st
$\nu(\text{MnC})$				495 s-m	496 s	498 m
$\nu(\text{MnP})$	215 m			214 m		216 m-st

^a Unterhalb 400 cm^{-1} fest in Polyethylen. ^b Zuordnung nach H. D. Whiffen, J. Chem. Soc. **1956**, 1350. ^c $\nu(\text{CO})$ von $\text{ClMn}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$, s. Text. ^d In einer Lösungsmittelbande.

Abkürzungen: sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, br = breit, Sch = Schulter.

Die $\delta(\text{MnCO})$ -Banden entsprechen in ihrer Lage in etwa denen der Halogeno- und Pseudohalogeno-Komplexe $\text{XMn}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$ [1]. Unsicher ist jedoch die Zuordnung der Banden bei *ca.* 560 cm^{-1} in den Spektren von **2a** und **b** (Tab. I). Sie treten sowohl in den IR- als auch im Raman-Spektrum mit mittlerer bis starker Intensität auf. Da man für $\delta(\text{MnCO})$ nur im IR-Spektrum intensive Absorptionen erwartet und umgekehrt $\nu(\text{MnC})$ nur im Raman-Spektrum mittlere bis starke Linien ergeben und im IR-Spektrum meist überhaupt nicht beobachtet werden, läßt sich die Bande bei *ca.* 560 cm^{-1} nur als Überlagerung von $\delta(\text{MnCO})$ mit $\nu(\text{MnC})$ deuten.

Bei den Hydrido- und Deuterido-*tricarbonyl*-mangan(+I)-Komplexen

$\text{HMn}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PR}_2$ (**3a**) und $\text{DMn}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PR}_2$ (**3b**) wird überraschenderweise die lokale C_{3v} -Symmetrie der $\text{Mn}(\text{CO})_3$ -Einheit nicht wie bei den homologen Halogeno- und Pseudohalogeno-Komplexen $\text{XMn}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PR}_2$ [1] nach C_s erniedrigt, sondern bleibt, wie aus den Lösungs-IR-Spektren ersichtlich, nahezu vollständig erhalten. Man findet demzufolge wie bei dem

$[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3]$ -Kation [7] in **1a** und **b** in den Lösungs-IR-Spektren von **3a** und **b** zwei

Banden im Intensitätsverhältnis von etwa 1:2, deren Lage gegenüber **1a**, **b** allerdings deutlich nach niedrigeren Wellenzahlen verschoben ist. Dies resultiert, wie bereits bei **2a** und **b** dargelegt, aus der höheren Elektronendichte am Mangan. Auf Grund obigen Intensitätsverhältnisses (Tab. II) kann angenommen werden, daß bei **3a** und **b** die höherfrequenten Banden bei *ca.* 2000 cm^{-1} den $\nu(\text{CO})$ der Rasse A_1 und die Absorptionen bei *ca.* 1920 cm^{-1} den Schwingungen der Rasse E zuzuordnen sind. In den Festkörperspektren geben sie auf Grund von Kristalleffekten ihre Entartung auf und erscheinen als Dublett (Tab. II).

Die $\nu(\text{MnH})$ - bzw. $\nu(\text{MnD})$ -Banden sind in den Raman-Spektren [11] von **3a** und **b** sicher zuzuordnen und zeigen den zu erwartenden Massengang [$\nu(\text{MnH})/\nu(\text{MnD}) = \sqrt{2}$]. Sie finden sich im üblichen Bereich [9, 12].

Die Zuordnung der Banden unterhalb von 500 cm^{-1} in den Raman-Spektren von **3a** und **b** ist schwierig. Allein die Linie bei *ca.* 500 cm^{-1} kann auf Grund ihrer Lage und Intensität zweifelsfrei $\nu(\text{MnC})$ zugeordnet werden. Bei den noch vorhandenen Banden ist die Unterscheidung zwischen $\nu(\text{MnC})$, $\nu(\text{MnP})$ und Ligandenbanden jedoch problematisch, die Zuordnung erfolgte daher nur versuchsweise (Tab. II).

Tab. II. Charakteristische Schwingungsbanden von $\text{EMn}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PR}_2$ (E = H: **3a**; D: **3b**) in cm^{-1} .

Verbindung: Spektrum: Phase:	3a IR KBr ^a	CH_2Cl_2	Raman fest	3b IR KBr ^a	CH_2Cl_2	Raman fest
$\nu(\text{CO})\text{ A}_1$	1995 sst	2005 sst	1984 s-m	1995 st	2000 sst	1987 s-m
E	1918 sst	1922 sst	1914 st	1917 st	1922 sst, br	1914 sst
	1890 sst	1910 st Sch	1887 m-st	1885 st		1882 st
$\nu(\text{MnH})$	1782 s, br		1780 m-st, br			
$\nu(\text{MnD})$				1290 ss		1290 m-st
$\delta(\text{MnH})$	840 m	840 s				
$\delta(\text{MnCO})$	657 m-st	652 m		657 m-st		
$\delta(\text{MnD})?$				642 m		
$\alpha(\text{CCC})^b$	622 s-m	621 s-m	619 m	622 Sch	644 m Sch ^c	636 s
$\delta(\text{MnCO})$	604 m	610 s-m	595 s, br	602 Sch	622 Sch	619 m
	600 Sch			575 s-m	603 Sch	
	558 m-st	557 s-m	555 s	560 s-m	575 s	571 ss
	540 m	539 s-m			545 Sch ^c	555 s, br
	535 m					
$\nu(\text{MnC})$			500 st			499 st
			492 s-m Sch			488 m Sch
$\nu(\text{MnP})$	223 m		209 m	207 s-m		205 st
	210 Sch					

^a Unterhalb 400 cm^{-1} fest in Polyethylen. ^b Zuordnung nach H. D. Whiffen, J. Chem. Soc. **1956**, 1350. ^c In Lösungsmittelbanden.

Abkürzungen: sst = sehr stark, st = stark, s = schwach, ss = sehr schwach, m = mittel, Sch = Schulter, br = breit.

3. ^{31}P -NMR-Spektren

Für die Hydrido- und Deuterido-*tricarbonyl*-mangan(I)-Verbindungen **3a** und **b** ergaben die schwingungsspektroskopischen Untersuchungen den Erhalt der C_{3v} -Symmetrie für die $\text{Mn}(\text{CO})_3$ -Einheit, obwohl insgesamt eine C_s -Molekülsymmetrie zu erwarten ist. Bei den ^{31}P -PFT-Spektren der *Di-carbonyl*-Komplexe $\text{EMn}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$ (**2a**: $\text{E}=\text{H}$, **2b**: $\text{E}=\text{D}$) beobachtet man ein analoges Verhalten für die MnP_3 -Einheit. Statt der zwei Signalgruppen bei den Verbindungen

$\text{XMn}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$ ($\text{X} = \text{Halogen, Pseudo-halogen}$) [1] entsprechend einer C_s -Symmetrie für die $(\text{XC}_2\text{MnP}_3)$ -Koordinationspolyeder findet man für **2a** und **b** nur je ein Signal bei tieferem Feld (**2a**: $\delta = -51,1$ (s), **2b**: $\delta = -51,5$ (s); ext. Standard 85-proz. H_3PO_4), welches den drei äquivalenten P-Atomen in **2a** und **b**, mit lokaler C_{3v} -Symmetrie für die MnP_3 -Gruppen, zuzuordnen ist. Die chemischen Verschiebungen entsprechen den Erwartungen [1]. Überraschenderweise koppelt der Hydrid-

Abb. 1. ^{31}P -NMR-Spektren von $\text{HMn}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PR}_2$ (**3a**) (a) und $\text{DMn}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PR}_2$ (**3b**) (b) in CD_2Cl_2 [ext. Standard 85-proz. H_3PO_4 ; ΔSW 5 kHz (a), 10 kHz (b)].

wasserstoff nicht mit den drei P-Atomen; eine Erklärung hierfür konnte noch nicht gefunden werden.

Bei den Verbindungen

$\text{EMn}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PR}_2$ (**3a**: $\text{E}=\text{H}$, **3b**: $\text{E}=\text{D}$) findet man wie bei den Komplexen $\text{XMn}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PR}_2$ [1] zwei Signalgruppen (Abb. 1), wobei die Signale bei tieferem Feld (**3a**: $\delta = -53,4$ (d), **3b**: $\delta = -53,1$ (s); ext. Standard 85-proz. H_3PO_4) den beiden koordinierten,

$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{E} = \text{H}$ bzw. D

Abb. 2. Schematische Darstellung der zwei Isomeren von **3a** bzw. **b**.

äquatorialen Phosphoratomen (siehe Abb. 2) zuzuordnen sind und die Signale bei höherem Feld jeweils den freien, unkoordinierten Phosphoratomen entsprechen (**3a**: $\delta = +28,9$ (s), **3b**: $\delta = +28,9$ (s); ext. Standard 85-proz. H_3PO_4). Das Signal bei tieferem Feld (**3a**, Abb. 1) ist durch (HMnP) -Kopplung aufgespalten, die Kopplungskonstante $^2J(\text{HMnP})$ von 42 Hz stimmt gut mit bekannten Werten überein [3, 9, 13]. Erwartungsgemäß findet man im ^{31}P -PFT-Spektrum von **3b** keine Aufspaltung des tieffeldverschobenen Signals (Abb. 1).

Das Signal bei höherem Feld im ^{31}P -NMR-Spektrum von **3a** besteht aus zwei Linien im näherungsweise berechneten Intensitätsverhältnis von 1,67, im entsprechenden Signal der Verbindung **3b** findet sich eine Schulter (Abb. 1). Dies kann nur so gedeutet werden, daß **3a** und **b** aus zwei Isomeren (Verhältnis ca. 60:40) bestehen, welche sich in ihrem räumlichen Bau unterscheiden (Abb. 2). Dieses Ergebnis wird auch vom ^1H -NMR-Spektrum von **3a** gestützt (siehe dort).

4. ^1H -NMR-Spektren

Im ^1H -PFT-Spektrum von $\text{HMn}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PR}_2$ (**2a**) findet man vier Signale bei höherem Feld [$\tau = 19,15$ (mc)], welche für ^1H überraschend sind. Schwingungs- und ^{31}P -NMR-Spektroskopie deuten auf eine verzerrte, oktaedrische Anordnung der Liganden um das Mn hin, wobei für die MnP_3 -Gruppe eine lokale C_{3v} -

Symmetrie angenommen werden kann (Ergebnis des ^{31}P -PFT-Spektrums).

Für *cis*-Kopplungen liegen die Werte für $^2J(\text{PMnH})$ im Bereich von 20–50 Hz [2, 3, 13], für *trans*-Kopplungen sind Werte von ca. 150 Hz für $^2J(\text{PMnH})$ zu erwarten [13].

Im ^1H -NMR-Spektrum von **2a** (Abb. 3) sind die inneren zwei Linien ca. 17 Hz voneinander getrennt, die äußeren ca. 96 Hz.

Das ^1H -NMR-Spektrum von $\text{HMn}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PR}_2$ **3a** (Abb. 3)

Abb. 3. ^1H -PFT-Spektren von $\text{HMn}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$ (**2a**) (a) und $\text{HMn}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PR}_2$ (**3a**) (b) in CD_2Cl_2 (Bezugssignal CH_2Cl_2 , $\tau = 4,68$; ΔSW 3012 Hz).

zeigt zwei Triplets bei höherem Feld [$\tau = 16,57$ (t), $\tau = 16,90$ (t)], welche die gleichen Kopplungskonstanten [$^2J(\text{PMnH}) = 45$ Hz] aufweisen und den beiden möglichen Isomeren von **3a** (Abb. 2) zuzuordnen sind. Das näherungsweise berechnete Intensitätsverhältnis der beiden Triplets von 1,59 stimmt gut mit dem für die ^{31}P -NMR-Signale berechneten überein; chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten liegen im erwarteten Bereich [2, 3, 5, 9, 13].

Erwartungsgemäß findet man in den ^1H -NMR-

Spektren von $\text{DMn}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$ (**2b**) und $\text{DMn}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PR}_2$ (**3b**) kein Signal bei höherem Feld.

5. Massenspektren

Das Massenspektrum des Hydrido-tricarbonyl-Komplexes **3a** zeigt die für Carbonylkomplexe charakteristische, stufenweise Abspaltung von CO

Tab. III. Massenspektrum von $\text{HMn}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PR}_2$ **3a**.

Ion	<i>m/e</i>	Rel. Int.
$\text{LigMn}(\text{CO})_3\text{H}^+$	764	1
$\text{LigMn}(\text{CO})_3^+$	763	1
$\text{LigMn}(\text{CO})_2\text{H}^+$	736	5
$\text{LigMn}(\text{CO})_2^+$	735	9
$\text{LigMn}(\text{CO})\text{H}^+$	708	1
$\text{LigMn}(\text{CO})^+$	707	1
LigMnH^+	680	27
LigMn^+	679	5
$\text{Lig} = \text{C}_{41}\text{H}_{39}\text{P}_3^+$	624	6
$\text{C}_{35}\text{H}_{34}\text{P}_3^+$	547	32
$\text{C}_{35}\text{H}_{33}\text{P}_3^+$	546	100

^a Direkteinlaß 255 °C, Ionenquellentemperatur 260 °C.

aus dem Molekölion. Parallel dazu erfolgt die Abspaltung eines Wasserstoffradikals (Tab. III). Überraschenderweise konnte von **2a**, **b** und **3b** kein auswertbares Massenspektrum erhalten werden.

Experimenteller Teil

Die Aufnahmen der IR-Spektren erfolgten mit einem Beckman-IR-12-Gitterspektrometer, die FIR-Spektren wurden mit einem Beckman-Fourier-Spektrophotometer IR 720 A und die Raman-Spektren mit einem Cary 82 Laser-Raman-Spektrometer (Varian) aufgenommen. Verwendet wurde ein Kryptonlaser der Fa. Spectra Physics, Erregerlinie 647,1 nm. Zur Registrierung der ^{31}P - und ^1H -NMR-Spektren diente ein Gerät der Fa. Jeol: Modell JNMS-100 MHz mit Nicolet-Rechner Typ 1080. Das Massenspektrum wurde mit einem Spektrometer der Fa. Varian MAT, Modell CH-5 (IXE-5 Quelle) (70 eV) aufgenommen. Als Leitfähigkeitsmeßgerät diente der Typ LF 39 der Fa. WTW.

(**1a**: Y = ClO_4 , **1b**: Y = BR_4 ; R = C_6H_5 , gilt allgemein) wurde nach der Literatur [7] dargestellt.

Hydrido-dicarbonyl-[1.1.1-tris(diphenylphosphino)methyl]ethan]-mangan(I) (2a),
 $\text{HMn}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$
 Ca. 200 mg (ca. 0,23 mmol)

$[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3]\text{ClO}_4$ (**1a**) werden in 15 ml CH_3OH gelöst, mit ca. 1 g NaBH_4 (großer Über-

schuß) versetzt und unter kräftigem Rühren 1 h dem UV-Licht ausgesetzt. Es erfolgt, durch teilweise Zersetzung des NaBH_4 , augenblickliche Gasentwicklung. Nach ca. 30 sec beginnt sich die Lösung zu trüben, und es scheidet sich schmutziggroßes **2a** ab. Diese Abscheidung ist nach ca. 1 h beendet. Das mikrokristalline **2a** wird abgesaugt (D 4), zweimal mit je 20 ml CH_3OH nachgewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 72%; Schmp.: 312 °C (Zers.).

$\text{C}_{43}\text{H}_{40}\text{MnO}_2\text{P}_3$ (736,60)

Ber. C 70,11 H 5,47 Mn 7,46,

Gef. C 70,03 H 5,67 Mn 7,18.

Leitfähigkeit in CHCl_3 : keine.

Deuterido-dicarbonyl-[1.1.1-tris-(diphenylphosphinomethyl)ethan]-mangan(I) (2b),
 $\text{DMn}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$

Ca. 250 mg (ca. 0,29 mmol) **1a** werden in ca. 15 ml CD_3OD gelöst und mit ca. 500 mg (großer Überschuß) NaBD_4 versetzt. Durch analoge Umsetzung und Aufarbeitung wie bei **2a** beschrieben erhält man gelbgrünes **2b** in mikrokristalliner Form. Ausb. 78%, Schmp. 305 °C (Zers.).

Die Verbindungen **2a** und **b** lösen sich nur in THF und chlorierten Kohlenwasserstoffen mäßig, wobei in letzteren bereits nach kurzer Zeit Zersetzung eintritt. In allen anderen gebräuchlichen, organischen Lösungsmitteln sind sie nahezu unlöslich.

$\text{C}_{43}\text{H}_{39}\text{DMnO}_2\text{P}_3$ (737,60)

Ber. C 70,01 H 5,33 Mn 7,45,

Gef. C 70,00 H 5,27 Mn 7,58.

Leitfähigkeit in CHCl_3 : keine.

Hydrido-tricarbonyl-[1.1.1-tris-(diphenylphosphinomethyl)ethan]-mangan(I) (3a),
 $\text{HMn}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PR}_2$

700 mg (0,65 mmol) $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3]\text{BR}_4$ (**1b**) werden zusammen mit ca. 1 g NaOH (großer Überschuß) in einem Gemisch aus 30 ml Aceton/3 ml H_2O 5 Tage unter Rückfluß erhitzt. Aus der gelben Reaktionslösung fällt nach Zusatz von weiteren 30 ml H_2O mikrokristallines, hellgelbes **3a** aus. Die Verbindung löst sich unter langsamer Zersetzung in chlorierten Kohlenwasserstoffen und etwas in Benzol. Ausb. 41%, Schmp. 223 °C (Zers.).

$\text{C}_{44}\text{H}_{40}\text{MnO}_3\text{P}_3$ (764,61)

Ber. C 69,11 H 5,27 Mn 7,19 P 12,15,

Gef. C 69,09 H 5,23 Mn 7,08 P 12,27.

Leitfähigkeit in CHCl_3 : keine.

Deuterido-tricarbonyl-[1.1.1-tris-(diphenylphosphinomethyl)ethan]-mangan(I) (3b),
 $\text{DMn}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PR}_2$

200 mg (0,19 mmol) **1b** werden in 20 ml d^6 -Aceton/3 ml D_2O gelöst und unter Zusatz von 700 mg NaOD (großer Überschuß) 5 Tage unter Rückfluß erhitzt. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie unter **3a** beschrieben. Cremefarbene, nadelförmige Kristalle, Ausb. 44%, Schmp. 238 °C (Gasentwicklung).

$\text{C}_{44}\text{H}_{39}\text{DMnO}_3\text{P}_3$ (765,61)

Ber. C 69,02 H 5,13 Mn 7,18 P 12,14,

Gef. C 68,55 H 5,40 Mn 7,27 P 12,09.

Leitfähigkeit in CHCl_3 : keine.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, danken wir für die großzügige Unterstützung unserer Arbeiten. Weiterhin gilt unser Dank auch der Hoechst AG für die Förderung dieser Arbeiten.

- [1] 51. Mitt.: J. Ellermann, H. A. Lindner u. M. Moll, Chem. Ber., im Druck.
- [2] B. L. Booth u. R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc. (A) **1966**, 157.
- [3] R. H. Reimann u. E. Singleton, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1976**, 2109.
- [4] J. R. Miller u. D. H. Myers, Inorg. Chim. Acta **5**, 215 (1971).
- [5] R. Ugo u. F. Bonati, J. Organomet. Chem. **8**, 189 (1967).
- [6] D. J. Darensbourg u. J. A. Froelich, Inorg. Chem. **17**, 3300 (1978).
- [7] J. Ellermann u. H. A. Lindner, Z. Naturforsch. **31b**, 1350 (1976).
- [8] W. Hieber, G. Faulhaber u. F. Theubert, Z. Anorg. Allg. Chem. **314**, 125 (1962).
- [9] J. P. Jesson, in E. L. Muetterties (Herausg.): Transition Metal Hydrides, S. 115, Marcel Dekker, New York 1971.
- [10] J. Ellermann, J. F. Schindler, H. Behrens u. H. Schlenker, J. Organomet. Chem. **108**, 239 (1976).
- [11] G. F. Bradley u. S. R. Stobart, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1975**, 325.
- [12] J. A. Froelich u. D. J. Darensbourg, Inorg. Chem. **16**, 960 (1977).
- [13] J. M. Jenkins u. B. L. Shaw, J. Chem. Soc. (A) **1966**, 1407.