Organometallphosphin-substituierte Übergangsmetallkomplexe, XXVII [1] Trinitrosyl-organometallphosphin-mangan-Komplexe

Organometal phosphine-Substituted Transition Metal Complexes, XXVII [1]

Trinitrosyl(organometal phosphine)manganese Complexes

Herbert Schumann* und Manfred Meissner

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin,
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

Z. Naturforsch. **35b**, 863–868 (1980); eingegangen am 7. März 1980

Nitrosyl(organometal phosphine)manganese Complexes

Organometal Phosphines, Trinitrosyl Manganese Complexes, NMR Spectra

The reactions of carbonyl trinitrosyl manganese with tri-*tert*-butylphosphine, di-(*tert*-butyl)-trimethylsilyl-, -germyl-, -stannyl-phosphine, *tert*-butyl-bis(trimethylsilyl)-, -germyl-, -stannyl-phosphine, as well as with tris(trimethylsilyl)-, -germyl-, and -stannylphosphine result in the elimination of the CO ligand and the formation of corresponding trinitrosyl(organometal phosphine)manganese complexes. The IR, UV, ^1H , ^{31}P , and ^{55}Mn NMR spectra are reported and discussed.

Ersetzt man im Tetracarbonylnickel schrittweise die vier CO-Liganden durch die um ein Elektron reichere Nitrosylgruppe, und setzt man an Stelle des Nickels erst das um ein Elektron ärmere Kobalt, dann Eisen, Mangan und schließlich Chrom, so erhält man die isosteren Komplexe der „Pseudonickel-carbonylserie“ $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Co}(\text{CO})_3(\text{NO})$, $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$, $\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})_3$ und $\text{Cr}(\text{NO})_4$, die alle bekannt sind und als Tetraedermoleküle vorliegen. Tetracarbonylnickel reagiert mit Organoelement(IVb)phosphinen vom Typ $\text{P}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_n[\text{M}(\text{CH}_3)_3]_{3-n}$ mit $\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ und $n = 0, 1, 2, 3$ unter Abspaltung eines CO-Liganden und Bildung entsprechender Tricarbonyl-organometallphosphin-nickel Komplexe [2]. Nachdem wir zeigen konnten, daß auch Tricarbonylnitrosyl-kobalt [1] und Dicarboxyldinitrosyl-eisen [3] unter Abspaltung nur eines CO-Liganden und Bildung entsprechender Dicarboxyl-nitrosyl-organometallphosphinkobalt- bzw. Carbonyl-dinitrosyl-organometallphosphin-eisen-Komplexe reagieren, soll hier über die Synthese und die Spektren der carbonylfreien Komplexe Trinitrosyl-organometallphosphinmangan berichtet werden.

Darstellung und Eigenschaften der Komplexe

Tri(*tert*-butyl)phosphin (1), Di(*tert*-butyl)-trimethylsilylphosphin (2), -trimethylgermylphosphin (5),

-trimethylstannylphosphin (8), *tert*-Butyl-bis(trimethylsilyl)phosphin (3), -bis(trimethylgermyl)phosphin (6), -bis(trimethylstannyl)phosphin (9), Tris(trimethylsilyl)phosphin (4), Tris(trimethylgermyl)phosphin (7) und Tris(trimethylstannyl)phosphin (10) reagieren mit äquimolaren Mengen Carbonyltrinitrosylmangan in *n*-Hexan bei Raumtemperatur unter Abspaltung der CO-Gruppe und Bildung der organoelement(IVb)phosphin-substituierten Trinitrosylmangankomplexe **1a–10a**, die in Form dunkelgrüner Kristalle isoliert werden können:

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. Schumann.

Die Reaktion verläuft in allen Fällen sehr schnell. Schon nach *ca.* 3 min findet man im IR-Spektrum der Reaktionsgemische keine CO-Valenzschwingungsbande mehr. Ein Vergleich der anhand der Veränderungen im IR-Spektrum ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten der hier behandelten Phosphine mit Ni(CO)₄ bzw. dem weiteren „Pseudonickeltetracarbonyl“ Co(CO)₃(NO) ergibt folgende Reihenfolge:

Die phosphinsubstituierten Mangankomplexe **1a** bis **10a** sind gegenüber Luft erheblich beständiger als die freien Phosphine **1–10**. Sie können unter Argonatmosphäre bei -10°C längere Zeit unzer setzt gelagert werden. Mit Ausnahme des in *n*-Hexan praktisch unlöslichen **10a** ist die Löslichkeit der beschriebenen Verbindungen in *n*-Hexan, Benzol und Methylenchlorid gut und nimmt in dieser Reihenfolge zu. In Abhängigkeit von *n* bzw. *M* bei (NO)₃Mn–P(*t*-C₄H₉)_n[M(CH₃)₃]_{3–n} ist die Löslichkeit in der Reihenfolge $n = 0 < 1 < 2 < 3$ und *M* = Sn < Ge < Si abgestuft.

Die Ausgangsverbindung Carbonyltrinitrosylmangan ist durch Photonitrosylierung von Decacarbonylmangan in *n*-Hexan leicht zugänglich. Photonitrosylierung in THF führt zu Mn(NO)₃(THF) [5, 6]. Dieses eignet sich nur schlecht als Ausgangsmaterial zur Synthese der Komplexe **1a–10a**, die in diesem Falle nicht analysenrein erhalten werden können. Die Spektren legen nahe, daß wegen der Ausbildung eines Gleichgewichtes immer etwas Mn(NO)₃(THF) als Verunreinigung mit auskristallisiert:

IR-Spektren

Eine vollständige Analyse der Schwingungsspektren von Mn(CO)(NO)₃ und davon abgeleiteter Komplexe ist bisher noch nicht publiziert worden. Diskutiert wurden bisher nur die CO- und NO-Valenzschwingungen [7].

In Tab. I sind die IR-Spektren von Mn(CO)(NO)₃ und der Komplexe **1a–10a** aufgeführt. Neben den starken Banden der νCO und νNO bei 2092 bzw. 1660 bis 1840 cm⁻¹ treten bei sämtlichen Verbindungen im Bereich zwischen 530 und 670 cm⁻¹ je drei schwache bis mittelstarke Banden auf, die in Analogie zu Co(CO)₃(NO) [8] MnN-Valenz- oder MnNO-Knickschwingungen zuzuordnen sind. Die schwachen Banden bei 447 und 457 cm⁻¹, die nur bei Mn(CO)(NO)₃ auftreten, sind MnC-Valenz- und MnCO-Knickschwingungen [8, 9].

Die Substitution der Carbonylgruppe in Mn(CO)(NO)₃ durch einen Phosphinliganden führt erwartungsgemäß zum Absinken der Wellenzahlen der νNO [7]. Mit Ausnahme von **10a** unterscheiden sich die Wellenzahlen der νNO sämtlicher phosphinsubstituierter Komplexe nur innerhalb der Meßgenauigkeit von 3 cm⁻¹. Das gleiche gilt für die MnN-Valenz- und MnNO-Knickschwingungen (± 5 cm⁻¹). Die bei **10a** beobachteten niedrigen Wellenzahlen der νNO bei 1766 und 1667 cm⁻¹ und der MnNO-Knickschwingung bei 611 cm⁻¹ lassen auf geringere π -Acceptorstärke des Liganden **10** im Vergleich zu den übrigen schließen [7]. Differenziertere Aussagen über die Bindungsverhältnisse in den Mangankomplexen erlauben die UV/VIS- und ⁵⁵Mn-NMR-Spektren.

Tab. I. IR-Spektren der Komplexe Mn(NO)₃L^a.

Ligand L		νCO	νNO		$\nu\text{MnN}, \delta\text{MnNO}$			$\nu\text{MnC}, \delta\text{MnCO}$	
CO ^b		2092	1823	1738	660	624	540	457	447
P(<i>t</i> -C ₄ H ₉) ₃	1a	—	1773	1679	665	625	540	—	—
(CH ₃) ₃ SiP(<i>t</i> -C ₄ H ₉) ₂	2a	—	1771	1678	665	625	544	—	—
[(CH ₃) ₃ Si] ₂ P- <i>t</i> -C ₄ H ₉	3a	—	1769	1678	666	623	540	—	—
[(CH ₃) ₃ Si] ₃ P	4a	—	1769	1679	662	621	537	—	—
(CH ₃) ₃ GeP(<i>t</i> -C ₄ H ₉) ₂	5a	—	1771	1679	665	625	542	—	—
[(CH ₃) ₃ Ge] ₂ P- <i>t</i> -C ₄ H ₉	6a	—	1768	1677	663	620	538	—	—
[(CH ₃) ₃ Ge] ₃ P	7a	—	1768	1679	663	618	538	—	—
(CH ₃) ₃ SnP(<i>t</i> -C ₄ H ₉) ₂	8a	—	1769	1679	663	623	540	—	—
[(CH ₃) ₃ Sn] ₂ P- <i>t</i> -C ₄ H ₉	9a	—	1768	1678	661	615	535	—	—
[(CH ₃) ₃ Sn] ₃ P	10a	—	1766 ^c	1667 ^c	658	611	540	—	—

^a Gemessen mit Perkin-Elmer 457 in Nujol. Wellenzahlen in cm⁻¹. Ebenfalls beobachtete, dem Ligandengerüst zuzuordnende Schwingungen sind nicht aufgeführt; ^b in *n*-Hexan-Lösung; ^c in Nujol/Chloroform-Suspension.

UV/VIS- und ^{55}Mn -NMR-Spektren

In Abb. 1 sind die UV/VIS-Spektren von $\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})_3$, $\text{Mn}(\text{NO})_3(\text{THF})$ und **5a** bei jeweils zwei verschiedenen Konzentrationen dargestellt.

Abb. 1. UV/VIS-Spektren von $\text{Mn}(\text{NO})_3\text{P}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$ (**1a** bzw. **1b**), $\text{Mn}(\text{NO})_3(\text{THF})$ (**2a** bzw. **2b**) und $\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})_3$ (**3a** bzw. **3b**), 10^{-5} bis 10^{-4} molare Lösungen von den Verbindungen bei **1a/1b** und **3a/3b** in Benzol, bei **2a/2b** in THF. Konzentrationsverhältnis $b/a \cong 3,5$.

Alle drei Verbindungen zeigen in den Bereichen von 460 bis 520 nm und von 600 bis 700 nm je eine deutliche ausgeprägte Bande. Weitere Elektronenübergänge im kürzerwelligen Bereich zeichnen sich als Schultern unterschiedlicher Intensität auf den starken Charge-Transfer-Banden ab, deren Maxima zwischen 270 und 280 nm liegen. Die Spektren der phosphinsubstituierten Komplexe unterscheiden

sich, wie Tab. II zeigt, nur in der Lage der langwelligsten Bande, im Spektrum von **10a** ist außerdem eine λ_4 zuzuordnende Absorption nicht zu beobachten.

Im ^{55}Mn -NMR-Spektrum (Abb. 2, Tab. II) können für die untersuchten Mangankomplexe keine

Abb. 2. Chemische Verschiebung δ im ^{55}Mn -NMR-Spektrum der Komplexe $\text{Mn}(\text{NO})_3\text{P}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_{3-n}[\text{M}(\text{CH}_3)_3]_n$.

^{55}Mn - ^{31}P -Kopplungen beobachtet werden, so daß die Signale als breite Singulets ($I_{^{55}\text{Mn}} = 5/2$) erscheinen. Die chemische Gesamtverschiebung ($\delta = \delta_{\text{dia}} + \delta_{\text{para}}$) der ^{55}Mn -NMR-Signale wird fast ausschließlich durch den paramagnetischen Term bestimmt. δ_{para} ist vom Kehrwert der Energie bestimmter Elektronenübergänge zwischen hohen be-

Tab. II. UV/VIS-Absorptionen^a und chemische Verschiebungen δ im ^{55}Mn -NMR-Spektrum^b der Komplexe $\text{Mn}(\text{NO})_3\text{L}$.

Ligand L	λ_1	λ_2	λ_3	λ_4	λ_5	λ_6	δ
CO	279	336	—	403	461	614	—1171 ^c
THF ^d	274	295	341	429	503	694	—722
$\text{P}(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3$	1a 280	310	—	405	480	651	—1180
$(\text{CH}_3)_3\text{SiP}(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2$	2a 280	310	—	405	480	648	—1191
$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{P}-t\text{-C}_4\text{H}_9$	3a 280	310	—	409	481	652	—1169
$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_3\text{P}$	4a 280	310	—	419	482	668	—1145
$(\text{CH}_3)_3\text{GeP}(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2$	5a 280	310	—	405	481	648	—1191
$[(\text{CH}_3)_3\text{Ge}]_2\text{P}-t\text{-C}_4\text{H}_9$	6a 280	310	—	410	481	658	—1164
$[(\text{CH}_3)_3\text{Ge}]_3\text{P}$	7a 280	310	—	409	482	669	—1153
$(\text{CH}_3)_3\text{SnP}(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2$	8a 280	310	—	412	481	650	—1180
$[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{P}-t\text{-C}_4\text{H}_9$	9a 280	310	—	418	482	663	—1154
$[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_3\text{P}$	10a 280	310	—	—	482	684	—1086 ^e

^a Spektralphotometer Beckman DB-GT, 10^{-5} bis 10^{-4} m Lösungen in Benzol, λ in nm, Meßgenauigkeiten: $\lambda_{1,2,5,6}$: ± 1 bis 2 nm, $\lambda_{3,4}$: ± 5 nm; ^b Bruker SXP 100, Highpower-Meßkopf (22,3 MHz). Lösungen in Benzol. δ in ppm gegen KMnO_4 konz. in H_2O als externer Standard. Negatives Vorzeichen entspricht Hochfeldverschiebung. Meßgenauigkeit: ± 15 ppm, bei $\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})_3$: ± 5 ppm; ^c in Hexan/Benzol; ^d in THF; ^e in CH_2Cl_2 .

setzten und niedrigen unbesetzten Molekülorbitalen linear abhängig. Da δ_{dia} bei ähnlichen Komplexen als konstant angenommen werden kann, ist bei den beschriebenen Mangankomplexen ein linearer Zusammenhang zwischen der chemischen Verschiebung und der Wellenlänge energieärmer Absorptionen im UV/VIS-Spektrum zu erwarten [10, 11].

Bei phosphinsubstituierten Mangankomplexen beeinflusst eine Änderung in der zweiten Koordinationssphäre des Mangans im UV/VIS-Spektrum lediglich die Lage der langwelligsten Bande (Tab. II). Abb. 3 zeigt die erwartete lineare Abhängigkeit der chemischen Verschiebung der ^{55}Mn -NMR-Signale

Abb. 3. Abhängigkeit der chemischen Verschiebung δ im ^{55}Mn -NMR-Spektrum von den langwelligsten UV/VIS-Absorptionen λ der Komplexe **1a–10a**.

(δ) vom Reziprokwert dieser niedrigsten Elektronenübergangsenergien ($1/\Delta E \sim \lambda$). Sowohl erhöhte σ -Donor- als auch π -Acceptorfähigkeit der Phosphinliganden führt zur Vergrößerung von ΔE bzw. Verkleinerung von δ [12], so daß Abb. 3 gleichzeitig ein Bild der relativen „Ligandenstärken“ vermittelt.

Änderungen in der ersten Koordinationssphäre des Mangans beeinflussen die Größe sämtlicher beobachteter Elektronenübergangsenergien (Tab. II, Abb. 1). Offensichtlich reicht der langwelligste Übergang (λ_6) nicht zur Bestimmung der chemischen Verschiebung aus, denn danach müßte δ bei $\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})_3$ im Gegensatz zu den Meßergebnissen weit kleiner als bei allen phosphinsubstituierten Mangankomplexen sein. Die erwartete Tendenz zeigen allein die Übergänge λ_2 , so daß sie wohl ebenfalls die Größe der chemischen Verschiebung beeinflussen. Eine quantitative Behandlung dieser Zusammenhänge setzt die Kenntnis der Elektronenkonfiguration der betrachteten Komplexe voraus. Im Gegensatz zu den ersten drei Gliedern der „Pseudonickelcarbonylserie“ liegen in der Literatur MO-Rechnungen für $\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})_3$ bisher nur ansatzweise vor [13, 14].

^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren

Die Daten der ^1H -NMR-Spektren der freien Phosphine **1–10** und der Mangankomplexe **1a–10a** sind Tab. III zu entnehmen. Sie unterscheiden sich nur innerhalb der Fehlergrenzen von denen der entsprechenden Komplexe des Tricarbonylnitrosyl-

Tab. III. ^1H -NMR-^a und ^{31}P -NMR-^bDaten der freien Phosphinliganden L und der Komplexe $\text{Mn}(\text{NO})_3\text{L}$ ($\delta_1 = \delta_{\text{H}_3\text{CC}}$, $\delta_2 = \delta_{\text{H}_3\text{CM}}$, $\delta_{3\text{K}} = \delta^{31}\text{P}_{\text{Komplex}}$, $\delta_{3\text{L}} = \delta^{31}\text{P}_{\text{Ligand}}$, $J_1 = {}^3J(\text{HCC}^{31}\text{P})$, $J_2 = {}^3J(\text{HCM}^{31}\text{P})$, $\Delta_{\text{Mn}} = \delta_{3\text{K}} - \delta_{3\text{L}}$, $\Delta_{\text{Ni}} = \delta^{31}\text{P}_{\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}} - \delta^{31}\text{P}_{\text{L}}$ [2]).

Ligand L		Ligand δ_1	δ_2	J_1	J_2	Komplex δ_1	δ_2	J_1	J_2	$\delta_{3\text{K}}$	$\delta_{3\text{L}}$	Δ_{Mn}	Δ_{Ni}
$\text{P}(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3$	1, 1a	1,24	—	9,6	—	1,08	—	12,8	—	+ 103,6	+ 62,5	41,4	28,4
$(\text{CH}_3)_3\text{SiP}(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2$	2, 2a	1,21	0,27	11,2	3,3	1,13	0,23	13,9	4,5	+ 36,7	— 3,2	39,9	23,6
$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{P}-t\text{-C}_4\text{H}_9$	3, 3a	1,26	0,26	11,8	4,0	1,08	0,20	15,0	5,1	— 71,5	—108,4	36,9	20,5
$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_3\text{P}$	4, 4a	—	0,28	—	4,4	—	0,15	—	6,0	—218,4	—251,2	32,8	19,0
$(\text{CH}_3)_3\text{GeP}(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2$	5, 5a	1,20	0,37	11,2	2,6	0,98	0,24	14,7	4,4	+ 48,2	+ 14,3	33,9	21,9
$[(\text{CH}_3)_3\text{Ge}]_2\text{P}-t\text{-C}_4\text{H}_9$	6, 6a	1,26	0,41	12,1	3,3	1,07	0,34	15,9	5,0	— 45,9	— 82,3	36,4	21,9
$[(\text{CH}_3)_3\text{Ge}]_3\text{P}$	7, 7a	—	0,41	—	3,7	—	0,25	—	5,7	—191,2	—228,5	37,3	24,7
$(\text{CH}_3)_3\text{SnP}(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2$	8, 8a	1,22	0,25	11,6	1,4	1,06	0,22	14,8	2,7	+ 44,2	+ 20,7	23,5	14,1
$[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{P}-t\text{-C}_4\text{H}_9$	9, 9a	1,26	0,28	12,4	1,7	1,15	0,30	16,7	3,3	— 84,7	—111,1	26,4	16,4
$[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_3\text{P}$	10, 10a	—	0,28	—	1,9	—	0,19	—	4,0	—293,3 ^c	—328,6	35,3	22,4

^a Varian EM 360 (60 MHz) in Benzol gegen TMS, δ in ppm, J in Hz; ^b Bruker SXP 100 (36,4 MHz) in C_6D_6 . δ in ppm gegen H_3PO_4 85% extern. Negatives Vorzeichen entspricht Hochfeldverschiebung. Meßgenauigkeit: $\delta_{\text{K}} = \pm 2$ ppm, $\delta_{\text{L}} = \pm 1$ ppm; ^c in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_6\text{D}_6$.

kobalt [1]. Wegen fehlender ^{31}P – ^{55}Mn -Kopplungen zeigen die protonenentkoppelten ^{31}P -NMR-Spektren (Tab. III) der gleichen Verbindungen jeweils ein Singulett, das wegen des großen Quadrupolmomentes von ^{55}Mn bei den Komplexen erheblich breiter ist als bei den ungebundenen Phosphinen.

Mann *et al.* [15] beobachteten bei einer Vielzahl phosphinsubstituierter Übergangsmetallkomplexe, daß ein linearer Zusammenhang zwischen der Koordinationsverschiebung der Komplexe und der chemischen Verschiebung der entsprechenden Phosphine besteht. Die Größe der Koordinationsverschiebung ist ein Maß für die Änderung der elektro-

nischen Umgebung des Phosphors bei der Komplexbildung [16].

Bei **1a–10a** streuen die Koordinationsverschiebungen (Δ_{Mn}) in einem Bereich von 23,5 bis 41,4 ppm um einen Mittelwert von 34,4 ppm. In Abb. 4 ist die Abhängigkeit der Koordinationsverschiebung der Mangankomplexe (Δ_{Mn}) und der symmetriegleichen entsprechenden Komplexe des Tetracarbonylnickel (Δ_{Ni}) von der chemischen Verschiebung der freien Phosphine (δ_{L}) dargestellt (Tab. III). Der Verlauf der beiden Kurvenzüge stimmt bemerkenswert gut überein; Δ_{Mn} ist durchschnittlich um 13 ppm größer als Δ_{Ni} . Ein detaillierter Vergleich mit den entsprechenden Komplexen des Tricarbonylnitrosylkobalt ist nicht möglich, da die chemischen Verschiebungen der extrem breiten ^{31}P -NMR-Signale nicht genügend genau bekannt sind [1]. Qualitativ kann jedoch gesagt werden, daß die Koordinationsverschiebungen bei den Kobaltkomplexen im Bereich hoher chemischer Verschiebungen über denen der Mangankomplexe und im Bereich niedriger chemischer Verschiebungen zwischen denen der Mangan- und Nickelkomplexe liegen.

Abb. 4. Abhängigkeit der Koordinationsverschiebung Δ der Komplexe $\text{Mn}(\text{NO})_3\text{L}$ und $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}$ von der chemischen Verschiebung δ der freien Phosphinliganden L im ^{31}P -NMR-Spektrum.

Experimentelles

Alle Reaktionen wurden unter sorgfältig von Sauerstoff und Wasser befreitem Argon in unter Vacuum ausgeheizten Apparaturen durchgeführt. Die Darstellung von $\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})_3$ und

Tab. IV. Analysenwerte der Komplexe $\text{Mn}(\text{NO})_3\text{L}$ (**1a–10a**).

Komplex	Summenformel	Ber. (Gef.)			Molmasse
		C [%]	H [%]	N [%]	
1a $\text{Mn}(\text{NO})_3\text{P}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_3$	$\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{MnN}_3\text{O}_3\text{P}$	41,50 (41,34)	7,84 (8,20)	12,10 (11,41)	347,29
2a $\text{Mn}(\text{NO})_3\text{P}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	$\text{C}_{11}\text{H}_{27}\text{MnN}_3\text{O}_3\text{PSi}$	36,36 (35,86)	7,49 (7,35)	11,57 (11,15)	363,37
3a $\text{Mn}(\text{NO})_3\text{P}[\text{C}(\text{CH}_3)_3][\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$	$\text{C}_{10}\text{H}_{27}\text{MnN}_3\text{O}_3\text{PSi}_2$	31,65 (31,82)	7,17 (7,20)	11,08 (10,75)	379,45
4a $\text{Mn}(\text{NO})_3\text{P}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$	$\text{C}_9\text{H}_{27}\text{MnN}_3\text{O}_3\text{PSi}_3$	27,33 (27,44)	6,88 (6,96)	10,62 (10,13)	395,52
5a $\text{Mn}(\text{NO})_3\text{P}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$	$\text{C}_{11}\text{H}_{27}\text{GeMnN}_3\text{O}_3\text{P}$	32,39 (32,71)	6,67 (6,76)	10,30 (9,92)	407,88
6a $\text{Mn}(\text{NO})_3\text{P}[\text{C}(\text{CH}_3)_3][\text{Ge}(\text{CH}_3)_3]_2$	$\text{C}_{10}\text{H}_{27}\text{Ge}_2\text{MnN}_3\text{O}_3\text{P}$	25,64 (25,46)	5,81 (5,88)	8,97 (8,30)	468,47
7a $\text{Mn}(\text{NO})_3\text{P}[\text{Ge}(\text{CH}_3)_3]_3$	$\text{C}_9\text{H}_{27}\text{Ge}_3\text{MnN}_3\text{O}_3\text{P}$	20,43 (20,21)	5,14 (5,34)	7,94 (7,70)	529,05
8a $\text{Mn}(\text{NO})_3\text{P}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$	$\text{C}_{11}\text{H}_{27}\text{MnN}_3\text{O}_3\text{PSn}$	29,10 (28,90)	6,00 (6,04)	9,26 (8,90)	453,98
9a $\text{Mn}(\text{NO})_3\text{P}[\text{C}(\text{CH}_3)_3][\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]_2$	$\text{C}_{10}\text{H}_{27}\text{MnN}_3\text{O}_3\text{PSn}_2$	21,42 (21,62)	4,85 (5,00)	7,50 (6,79)	560,67
10a $\text{Mn}(\text{NO})_3\text{P}[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]_3$	$\text{C}_9\text{H}_{27}\text{MnN}_3\text{O}_3\text{PSn}_3$	16,20 (16,20)	4,08 (4,37)	6,30 (6,05)	667,35

$\text{Mn}(\text{NO})_3(\text{THF})$ erfolgte auf dem in der Literatur [5, 6] beschriebenen Weg durch Photonitrosylierung von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$.

Die Trinitrosyl-organometallphosphin-mangan-Komplexe **1a–10a** wurden nach folgender allgemeiner Methode synthetisiert: Zu 30 ml einer durch Photonitrosylierung von 0,39 g (1 mmol) $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ hergestellten Lösung von $\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})_3$ in *n*-Hexan werden mit Hilfe einer Spritze 1,6 mmol des Phosphinliganden gegeben. Nach einstündigem Rühren wird das Lösungsmittel abgezogen und das Re-

aktionsprodukt mehrmals aus *n*-Hexan bei -10°C umkristallisiert. Die Ausbeuten der reinen Komplexe betragen in Abhängigkeit von der Löslichkeit 50 bis 90% bezogen auf das Phosphin. Bei Bestimmung der Schmelzpunkte trat zwischen 150 und 200°C stets Zersetzung ein. Die Analysendaten sind Tab. IV zu entnehmen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

-
- [1] Teil XXVI: H. Schumann u. M. Meißner, Z. Naturforsch. **35b**, 594 (1980).
[2] H. Schumann, L. Rösch, H. Neumann u. H.-J. Kroth, Chem. Ber. **108**, 1630 (1975).
[3] H. Schumann u. M. Meißner, in Vorbereitung.
[4] H. Schumann, O. Stelzer u. U. Niederreuther, Chem. Ber. **103**, 1391 (1970).
[5] M. Herberhold u. A. Razavi, J. Organomet. Chem. **67**, 81 (1974).
[6] S. K. Satija, B. I. Swanson u. C. E. Strouse, Inorg. Synth. **16**, 1 (1976).
[7] W. Beck u. K. Lottes, Chem. Ber. **98**, 2657 (1965).
[8] R. S. McDowell, W. D. Horrocks (Jr.) u. J. T. Yates, J. Chem. Phys. **34**, 530 (1961).
[9] L. H. Jones, R. S. McDowell u. M. Goldblatt, J. Chem. Phys. **48**, 2663 (1968).
[10] J. S. Griffith u. L. E. Orgel, Trans. Faraday Soc. **53**, 601 (1957).
[11] H. W. Spiess u. R. K. Sheline, J. Chem. Phys. **54**, 1099 (1971).
[12] D. Rehder u. J. Schmidt, J. Inorg. Nucl. Chem. **36**, 333 (1974).
[13] I. H. Hillier, M. F. Guest, B. R. Higginson u. D. R. Lloyd, Mol. Phys. **27**, 215 (1974).
[14] J. R. Jensen u. R. F. Fenske, Theoret. Chim. Acta (Berl.) **48**, 241 (1978).
[15] B. E. Mann, C. Masters, B. L. Shaw, R. M. Slate u. R. E. Stainbank, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **7**, 881 (1971).
[16] S. O. Grim, D. A. Wheatland u. W. McFarlane, J. Am. Chem. Soc. **89**, 5573 (1967).