Darstellung kationischer mer-Phosphit-substituierter Mangancarbonyl-Verbindungen

Synthesis of Cationic Mer-Phosphite-Substituted Carbonylmanganese Compounds

Heinz Berke* und Gertrud Weiler

Fakultät für Chemie, Universität Konstanz, Postfach 5560, 7750 Konstanz

Z. Naturforsch. **39b**, 431–437 (1984); eingegangen am 10. November 1983

Phosphite Substitution, Carbonylmanganese Cations, Hydride Abstraction

Di-, tri- and tetrasubstituted carbonylmanganese compounds $(OC)_nL_{6-n}Mn^+PF_6^-$ ($L = P(OMe)_3, P(OEt)_3, P(O-i-Pr)_3, P(OPh)_3$ and $P(O-o-Tolyl)_3$) are synthesized by hydride abstraction and substitution processes from corresponding hydridemanganese compounds.

Phosphansubstituierte Mangancarbonylkation-Verbindungen vom Typ $(CO)_nMn(PR_3)_{6-n}^+X^-$ ($X^- = PF_6^-, BF_4^-, AlCl_4^-$) sind auf verschiedenen generellen Wegen zugänglich [1–3]. Aus dem Bereich phosphitsubstituierter Derivate $(OC)_nMn[P(OR)_3]_{6-n}^+X^-$ ($X^- = C, PF_6^-, BF_4^-, AlCl_4^-$) konnte über eine $(OC)_5MnP(OPh)_3BF_4^-$ -Verbindung berichtet werden [2], die allerdings nur in geringer Ausbeute erhalten wurde. Die Synthese kationischer Tris- und Tetrakis-Trimethylphosphit-Komplexe gelang über ein Trisacetonmangancarbonyl-Kation durch Austausch der labilen Liganden [4]. Weitere denkbare Synthesewege, wie solche, die für Phosphansubstitutionsderivate Anwendung finden, sind wegen störender Nebenreaktionen mit Phosphit-gruppierungen nicht übertragbar. Günstigere Voraussetzungen für die Darstellung von Manganphosphit-Komplexen versprach eine Methode, nach der Hydridliganden durch neutrale σ -Donatoren unter Bildung kationischer Übergangsmetallcarbonyl-Verbindungen

$L_n = 16$ -Elektronen-Übergangsmetallligand-Fragment

ersetzt werden.

Resultate und Diskussion

Ein Verfahren nach Gl. (1) wurde von Stone *et al.* [5] und vor allem durch Beck und Mitarbeiter [6] auf Carbonyl- und Cyclopentadienylübergangsmetallhydride angewandt. Dieser Hydridabstraktionsprozeß schien zur Darstellung phosphitsubstituierter Mangancarbonylkationen aus verschiedenen Gründen am besten geeignet:

1. Störende Nebenreaktionen waren speziell bei Anwesenheit von Phosphitliganden nicht zu erwarten.
2. Der Zugang zu substituierten Manganhydridverbindungen schien überschaubar und war durch einige Beispiele in der Literatur bereits angedeutet.
3. Die erforderliche Stereochemie der kationischen, phosphitsubstituierten Mangancarbonyl-Verbindungen mußte in den Hydridkomponenten bereits vorgebildet sein. In diesen konnte aber mit einer leichten Steuerbarkeit der räumlichen Anordnung der Liganden gerechnet werden.

Gemäß Gl. (2) wurden zunächst Bis- und Trisphosphithydridocarbonylmangan(I)-Komplexe **2** durch Natriumamalgam-Reduktion aus entsprechend substituierten Mangancarbonylbromiden **1** und anschließender Protolyse dargestellt [7]:

* Sonderdruckanforderungen an PD Dr. H. Berke.

Verbindung	L	L'
1a, 2a	P(OCH ₃) ₃	CO
1b, 2b	P(OCH ₃) ₃	P(OCH ₃) ₃
1d, 2d	P(OC ₂ H ₅) ₃	CO
1e, 2e	P(O- <i>i</i> -Pr) ₃	CO
1f, 2f	P(OPh) ₃	CO
1h, 2h	P(O- <i>o</i> -Tol) ₃	CO

Die Verwendung einer schwachen Säure, wie Essigsäure, ist für die Erzielung von Ausbeuten um 80% essentiell. Starke Säuren mit koordinierenden Anionen, z. B. HCl, überführen in die Anionocarbonylphosphit-Komplexe. Der Weg nach Gl. (2) wurde kürzlich für die Synthese der Verbindungen **2f** und **2h** bereits beschrieben [8]. **2a** wurde von Reimann und Singleton auf einer anderen Route dargestellt [9].

Der Aufbau und die Zusammensetzung der Verbindungen **2** konnte durch spektroskopische Untersuchungen (Tab. I) und elementaranalytisch sichergestellt werden.

In den disubstituierten Mangantricarbonylhydriden **2a, d, e, f** und **h** liegt eine meridional-*trans*-Anordnung der Liganden (lokale C_{2v}-Symmetrie) vor, die aus den IR-Spektren abgeleitet werden kann (vgl. Tab. I). Man beobachtet im $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Bereich

drei Banden mit einem typischen Intensitätsmuster. Theoretische Überlegungen, nach denen der elektrophile Angriff eines Protons nach Gl. (2) in der äquatorialen Ebene der trigonal-bipyranidalen d⁸-Manganate Mn(CO)₃L₂[−] (Donatoren L in axialen Positionen [10]) erfolgen sollte, stimmen hier mit den experimentellen Befunden überein.

Die ¹H-NMR-Spektren dieser Komplexe **2** (außer **2b**; vgl. Tab. I) weisen ein phosphorgekoppeltes, charakteristisch Hochfeld-verschobenes Triplet auf, das jeweils den metallgebundenen Wasserstoffliganden zuzuordnen ist. Für die Dicarbonylhydrido-tris-(trimethylphosphit)mangan-Verbindung **2b** erhält man im Hochfeldbereich rel. TMS ein Dublett ($J_{\text{PH}} = 58$ Hz) von einem Triplet ($J_{\text{PH}} = 48$ Hz). Es liegen in der engeren Koordination um das Metall drei Ligandphosphoratome vor, von denen zwei chemisch äquivalent sind. Phosphorkerne koppeln in oktaedrischen Komplexen zu einem *trans*-ständigen Hydridliganden wesentlich stärker (60–180 Hz) als mit einem *cis*-ständigen (5–30 Hz) [11].

In **2b** muten die zwei beobachteten Kopplungen zwar absolut gesehen groß an, aber die Differenz der beiden von nur 10 Hz spricht eher für zwei unterschiedliche *cis*-Kopplungen, die mit dem in Gl. (2) gegebenen Aufbau vereinbar sind.

Komplexe	IR ($\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ [cm ^{−1}]) (Lösungsmittel)	¹ H-NMR, D ⁶ -Aceton/35 °C δ [ppm] rel. TMS	Multiplizität J_{PH} [Hz] (Gruppierung)
2a	2030 s 1950 st 1930 m (Petrolether)	3,64 −8,50	t, 4 (CH ₃) t, 44 (Mn–H)
2b	1947 st 1880 st (CH ₂ Cl ₂)	3,60 −8,44	m(CH ₃) d, 58 (t, 48) (Mn–H)
2d	2010 s 1930 st 1915 m (CH ₂ Cl ₂)	4,06 1,27 −8,54	m(CH ₂) t, 7,3 (CH ₃) t, 44 (Mn–H)
2e	2010 s 1927 st 1912 m (CH ₂ Cl ₂)	4,66 1,3 −8,54	m(CH) d, 5,7 (CH ₃) t, 44 (Mn–H)
2f	2040 s 1950 st (CH ₂ Cl ₂)	6,96–7,4 −8,52	m(C ₆ H ₅) t, 48 (Mn–H)
2h	2040 s 1950 st (CH ₂ Cl ₂)	6,92–7,2 2,12 −8,24	m(C ₆ H ₄) s (CH ₃) t, 48 (Mn–H)

Tab. I. IR- (2100–1800 cm^{−1}) und ¹H-NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen **2**.

Die IR-spektroskopischen Befunde stützen die Annahme dieses Aufbaus von **2b** durch das Auftreten zweier intensitätsgleicher $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Banden im 5μ -Bereich. Eine völlig zweifelsfreie Strukturzuordnung für **2b** mit mer-ständigen Phosphitresten, *all-cis* angeordnet zum Hydridteilchen, erhält man erst, wenn man den später zu diskutierenden stereochemischen

Ablauf von Folgereaktionen in diese Betrachtungen einbezieht.

Gemäß Gl. (3) wurden die Manganhydrid-Verbindungen **2** in Dichlormethan mit Ph_3CPF_6 und weiterem Liganden in hohen Ausbeuten zu den substituierten Mangancarbonylkation-Komplexen **3** umgesetzt.

Verbindung	L	L'	L''
3a	$\text{P}(\text{OCH}_3)_3$	CO	CO
3b	$\text{P}(\text{OCH}_3)_3$	CO	$\text{P}(\text{OCH}_3)_3$
	$\text{P}(\text{OCH}_3)_3$	$\text{P}(\text{OCH}_3)_3$	CO
3c	$\text{P}(\text{OCH}_3)_3$	$\text{P}(\text{OCH}_3)_3$	$\text{P}(\text{OCH}_3)_3$
3d	$\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	CO	CO
3e	$\text{P}(\text{O}-i\text{-Pr})_3$	CO	CO
3f	$\text{P}(\text{OPh})_3$	CO	CO
3g	$\text{P}(\text{OPh})_3$	CO	$\text{P}(\text{OPh})_3$
3h	$\text{P}(\text{O}-o\text{-Tol})_3$	CO	CO

Nach Gl. (3) abstrahiert Ph_3CPF_6 aus den substituierten Mangancarbonylhydriden **2** den Hydridliganden. Die gelbe Lösung von Trityliumhexafluorophosphat und den trialkylphosphithaltigen Manganhydrid-Komplexen **2a**, **b**, **d** und **e** in Dichlormethan wird bereits nach kurzer Zeit bei -80°C dunkelbraun. Vermutlich wird diese Farbe durch eines der beiden Addukte

verursacht [6]. Läßt man diese Gemische unter CO auf Raumtemperatur erwärmen, so hellt sich die Lösung wieder auf und die Kationen **3a**, **b**, **d** und **e** kristallisieren bei -30°C nach Einengen des Lösungsmittels und anschließender Zugabe von Diethylether in hohen Ausbeuten aus. Die Reaktion der triarylphosphitsubstituierten Mangantricarbonylhydride **2f** und **2h** verläuft ähnlich. Es wird hier eine Reaktionszeit von vier Stunden benötigt, was vermutlich auf eine sterisch stärker behinderte, langsamere Wasserstoffabstraktion zurückzuführen ist. Anstelle von CO kann zur Verdrängung des Hexafluorphosphations aus einem $(\text{CO})_3\text{L}_2\text{Mn}-\text{F}-\text{PF}_5$ -Teilchen nach Gl. (3) auch ein weiterer 2-Elektro-

nendonatorligand L eingesetzt werden. Für $\text{L} = \text{Phosphit}$ ist mit der Komplikation zu rechnen, daß Ph_3CPF_6 mit freien Phosphitmolekülen reagieren kann. Deshalb war besonders bei $\text{L} = \text{P}(\text{O-Aryl})_3$ der Zeitpunkt für die Zugabe der Phosphiteinheit wegen des langsamen, ersten Reaktionsschrittes der Hydrideliminierung schwer zu optimieren. So ist anzuraten, das Kation **3b** aus **2b** und CO darzustellen, anstatt aus **2a** und $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$.

Die Strukturen der Verbindungen **3** wurden spektroskopisch und auf elementaranalytischem Wege abgesichert. Die räumliche Anordnung der Kohlenoxid- und Phosphitliganden der Verbindungen **2** bleibt bei allen diesen Reaktionen erhalten: z.B. werden *trans*- $\text{L}_2\text{Mn}(\text{CO})_3\text{H}$ -Verbindungen **2a**, **d**, **e**, **f** und **h** in *trans*- $\text{L}_2\text{Mn}(\text{CO})_4^+$ -Systeme **3a**, **d**, **e**, **f** und **h** überführt.

Die Zwischenstufen auf dem Weg zu **3**, kationische 16-Elektronen-Spezies der Zusammensetzung $\text{Mn}(\text{CO})_2\text{L}_2\text{L}'^+$, sind offensichtlich starr und übertragen die gesamte Strukturinformation aus **2**. Die bisherigen experimentellen Erfahrungen [12] mit quadratisch-pyramidal gebauten, pentakoordinierten d^6 -Teilchen, die im low spin-Zustand vorliegen, sowie theoretische Analysen [10] bekräftigen die Annahme rigider Intermediärstufen für diese Substitutionsreaktion. Nach Aufklärung der Strukturen der beiden Kationen **3b** und **3c** mit meridionaler-(CO)₃- bzw. *cis*-(CO)₂-Baueinheit war für **2b** die diskutierte Struktur erwiesen.

Aus dem Auftreten einer sehr intensiven und zwei schwachen $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Banden im IR-Spektrum kann völlig zweifelsfrei geschlossen werden, daß für die oktaedrischen Moleküle **3a**, **d**, **e**, **f** und **h** ein Aufbau mit D_{4h} -Symmetrie vorliegt (Tab. II).

Komplexe	IR ($\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ [cm^{-1}]) CH_2Cl_2	$^1\text{H-NMR}$, $\text{D}^6\text{-Aceton}/35^\circ\text{C}$ δ [ppm] rel. TMS	Multiplizität J_{PH} [Hz] (Gruppierung)
3a	2110 ss 2060 s 2020 st	3,94	m(CH_3)
3b	2065 s 1982 st	3,88	m(CH_3)
3c	1998 st 1944 st	3,74	t, 5 (CH_3)
3d	2110 ss 2060 s 2020 st	4,28 1,46	m(CH_2) t, 7 (CH_3)
3e	2110 ss 2060 s 2015 st	4,84 1,30	m(CH) d, 6 (CH_3)
3f	2120 ss 2075 s 2040 st	7,28	m(C_6H_5)
3g	2085 s 2005 st	7,40	m(C_6H_5)
3h	2120 ss 2080 s 2030 st	7,18 2,32	m(C_6H_4) s(CH_3)

Tab. II. IR- (2200–1900 cm^{-1}) und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Verbindungen **3**.

Die zwei $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Banden sehr unterschiedlicher Intensität von **3b** und **3g** weisen auf eine meridionale Anordnung der Liganden hin, wobei man erfahrungsgemäß davon ausgehen muß, daß die dritte Absorption, die für den C_{2v} -Aufbau dieser Moleküle zu erwarten ist, durch die intensitätsstärkere Bande überdeckt wird.

Die beiden intensitätsgleichen $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Absorptionen im IR-Spektrum von **3c** werden Schwingungen cis-ständiger CO-Gruppen zugeordnet, die damit die in Gl. (3) vorgeschlagene Struktur bestätigen.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der kationischen Komplexe **3** erlauben keine besonderen Aussagen zum Aufbau dieser Verbindungen. Sie deuten lediglich auf die Anwesenheit der jeweiligen Phosphorligand-Systeme hin.

Die $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren der Komplexe **3** erwiesen sich als ungeeignet für eine Strukturinterpretation dieser Verbindungsklasse. Man erhält durch die Multipolkopplung mit dem ^{55}Mn -Kern sehr stark verbreiterte Signale, die es z.B. nicht erlauben, chemisch wenig verschiedene Phosphorkerne zu identifizieren.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter N_2 oder Ar als Schutzgas und mit getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt.

Als stationäre Phase für die Säulenchromatographie wurde Kieselgel 60 der Firma Merck verwendet.

Geräte

$^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Jeol JMN-MH 100, 100 MHz.
 $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren: Bruker WP 80 FT.
 IR-Spektren: Zeiss IMR 40 und Perkin Elmer Typ 398.
 Massenspektren: Varian MAT 112, Ionenquellentemperatur 230°C , Ionisierungsspannung 70 eV.

1. Bromotricarbonylbisphosphit-Mangankomplexe des Typs $\text{Mn}(\text{CO})_3\text{L}_2\text{Br}$ $\text{L} = \text{P}(\text{OCH}_3)_3$ (**1a**), $\text{P}(\text{OEt})_3$ (**1d**), $\text{P}(\text{O}-i\text{-Pr})_3$ (**1e**), $\text{P}(\text{OPh})_3$ (**1f**), $\text{P}(\text{O}-o\text{-Tol})_3$ (**1h**)

Die Darstellung dieser Verbindungen erfolgte in Anlehnung an eine Literaturvorschrift von Angelici und Basolo [13].

26 mmol $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$ wurden mit 57 mmol überschüssigem Phosphitliganden in 150 ml absolutem Aceton 4 h am Rückfluß gekocht.

Die Verbindungen $\text{Mn}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{OPh})_3]_2\text{Br}$ (**1f**) [13] und $\text{Mn}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3]_2\text{Br}$ (**1h**) fallen beim anschließenden Abkühlen auf Raumtemperatur als orange Kristalle analysenrein aus, die man nach Abfiltrieren in 90% Ausbeute erhält.

Im Falle der alkylphosphitsubstituierten Mangantetricarbonyl-Verbindungen wird das Lösungsmittel abgezogen und dann an einer wassergekühlten Kieselgelsäule mit Petrolether/Ether 19:1 chromatographiert.

Die IR-Spektren der Komplexe **1f** [13], **1a** [14] und **1d** [14] stimmen mit Literaturwerten überein.

Bromotricarbonylbis(tri-isopropylphosphit)-mangan (**1e**)

IR ($\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ [cm^{-1}], CH_2Cl_2) 2047 s, 1960 st, 1930 m.

$\text{C}_{21}\text{H}_{42}\text{BrMnO}_9\text{P}_2$ (635,4)

Ber. C 39,70 H 6,66 Mn 8,65,
Gef. C 39,54 H 6,60 Mn 8,79.

Bromotricarbonylbis(tri-ortho-tolylphosphit)-mangan (**1h**)

IR ($\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ [cm^{-1}], CH_2Cl_2) 2065 s, 1987 st, 1945 m.

$\text{C}_{45}\text{H}_{42}\text{BrMnO}_9\text{P}_2$ (923,7)

Ber. C 58,51 H 4,58 P 6,71,
Gef. C 58,39 H 4,47 P 6,44.

2. Bromodicarbonyltris(trimethylphosphit)-mangan (**1b**)

5 g (18 mmol) $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$ und 9 g (73 mmol) $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ werden in absolutem Toluol 20 h am Rückfluß gekocht. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird an Kieselgel chromatographiert und $\text{Mn}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]_3\text{Br}$ mit Petrolether/Ether 1:1 eluiert. Die IR-spektroskopischen Daten stimmen mit Literaturwerten [14] überein.

3. Natriumtricarbonylbisphosphitmanganate(-I) des Typs $[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{L}_2]\text{Na}$ $\text{L} = \text{P}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{P}(\text{OEt})_3$, $\text{P}(\text{O}-i\text{-Pr})_3$, $\text{P}(\text{OPh})_3$, $\text{P}(\text{O}-o\text{-Tol})_3$ und Natriumdicarbonyltris(trimethylphosphit)manganat(-I)

Die für $\text{L} = \text{PPh}_3$ und $\text{P}(\text{OPh})_3$ beschriebene Reduktion [7] von substituiertem Mangantetricarbonylbromid wird analog für die oben beschriebenen Liganden durchgeführt. Kürzlich wurde dieser Syntheseweg bereits für die Verbindungen $\text{Mn}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OMe})_3]_3\text{Na}$ und $\text{Mn}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{O}-o\text{-Tol})_3]_2\text{Na}$ berichtet [8]. Hierfür wird das jeweilige Mangancarbonylbromid (Ansätze 1–5 g) in absolutem THF mit überschüssigem Natriumamalgam im Scheidetrichter unter N_2 2 h ge-

schüttelt. Dann läßt man das Quecksilber aus dem Reaktionsgefäß ab und verwendet die so erhaltenen Lösungen direkt für die weiteren Umsetzungen.

4. Hydridotricarbonylbisphosphitmangan-Komplexe des Typs $\text{Mn}(\text{CO})_3\text{L}_2\text{H}$ $\text{L} = \text{P}(\text{OCH}_3)_3$ (**2a**) [9], $\text{P}(\text{OEt})_3$ (**2d**), $\text{P}(\text{O}-i\text{-Pr})_3$ (**2e**), $\text{P}(\text{OPh})_3$ (**2f**) [7], $\text{P}(\text{O}-o\text{-Tol})_3$ (**2h**) und Hydridodicarbonyltris(trimethylphosphit)mangan (**2b**)

Die Lösungen der Manganate nach 3. in THF werden bei -80°C mit äquimolaren Mengen Essigsäure versetzt. Man läßt auf Raumtemperatur aufwärmen, filtriert von den festen Bestandteilen über Kieselgur ab und zieht dann das Lösungsmittel ab. Anschließend Chromatographie an Kieselgel mit Petrolether ergibt die farblosen Verbindungen **2a**, **b**, **d** und **e** bzw. mit Petrolether/Ether 4:1 **2f** und **h** als jeweils erste Zone. Man erhält die Verbindungen **2** in ca. 80% Ausbeute.

Hydridodicarbonyltris(trimethylphosphit)mangan (**2b**)

$\text{C}_{11}\text{H}_{28}\text{MnO}_{11}\text{P}_3$ (484,2)

Ber. C 27,29 H 5,83,
Gef. C 27,29 H 5,78.

Hydridotricarbonylbis(triethylphosphit)mangan (**2d**)

$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{MnO}_9\text{P}_2$ (472,3)

Ber. C 38,15 H 6,62,
Gef. C 38,23 H 6,58.

Hydridotricarbonylbis(triisopropylphosphit)mangan (**2e**)

$\text{C}_{21}\text{H}_{43}\text{MnO}_9\text{P}_2$ (556,5)

Ber. C 45,33 H 7,79,
Gef. C 45,29 H 7,75.

Hydridotricarbonylbis(tri-ortho-tolylphosphit)-mangan (**2h**)

$\text{C}_{45}\text{H}_{43}\text{MnO}_9\text{P}_2$ (844,7)

Ber. C 63,99 H 5,13,
Gef. C 63,93 H 4,92.

5. Tetracarbonylbisphosphitmangan(+I)hexafluorophosphat-Verbindungen des Typs $[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{L}_2]\text{PF}_6$ $\text{L} = \text{P}(\text{OCH}_3)_3$ (**3a**), $\text{P}(\text{OEt})_3$ (**3d**), $\text{P}(\text{O}-i\text{-Pr})_3$ (**3e**), $\text{P}(\text{OPh})_3$ (**3f**), $\text{P}(\text{O}-o\text{-Tol})_3$ (**3h**)

2 mmol der Hydride **2a**, **d** oder **e** werden in möglichst wenig absolutem CH_2Cl_2 gelöst. Bei -80°C gibt man eine äquimolare Menge Ph_3CPF_6 zu, wobei die gelbe Lösung sofort dunkelbraun wird. Man

wärmt unter einer CO-Atmosphäre auf Raumtemperatur auf. Die wieder aufgehellte Lösung wird mit Ether versetzt, wobei die farblosen Verbindungen **3a**, **d** oder **e** ausfallen. Sie werden aus THF/Ether bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ umkristallisiert (Ausbeute ca. 90%).

Die Reaktion der Hydride **2f** und **2h** zu den Kationen **3f** und **3h** kann analog durchgeführt werden, nur wird hier eine Reaktionszeit von 4 h benötigt.

Tetracarbonylbis(trimethylphosphit)mangan(+I)-hexafluorophosphat (**3a**)

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{F}_6\text{MnO}_{10}\text{P}_3$ (560,1)

Ber. C 21,44 H 3,24 Mn 9,81 P 16,59,

Gef. C 21,46 H 3,15 Mn 9,79 P 16,67.

Tetracarbonylbis(triethylphosphit)mangan(+I)-hexafluorophosphat (**3d**)

$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{F}_6\text{MnO}_{10}\text{P}_3$ (644,3)

Ber. C 29,83 H 4,69 Mn 8,53,

Gef. C 29,91 H 4,73 Mn 8,47.

Tetracarbonylbis(triisopropylphosphit)mangan(+I)hexafluorophosphat (**3e**)

$\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{F}_6\text{MnO}_{10}\text{P}_3$ (728,4)

Ber. C 36,28 H 5,81 Mn 7,54,

Gef. C 36,36 H 5,85 Mn 7,46.

Tetracarbonylbis(triphenylphosphit)mangan(+I)-hexafluorophosphat (**3f**)

$\text{C}_{40}\text{H}_{30}\text{F}_6\text{MnO}_{10}\text{P}_3$ (932,5)

Ber. C 51,52 H 3,24 Mn 9,96 P 5,89,

Gef. C 51,61 H 3,20 Mn 9,80 P 5,99.

Tetracarbonylbis(tri-ortho-tolylphosphit)mangan(+I)hexafluorophosphat (**3h**)

$\text{C}_{46}\text{H}_{42}\text{F}_6\text{MnO}_{10}\text{P}_3$ (1016,7)

Ber. C 54,34 H 4,16 P 9,14,

Gef. C 54,45 H 4,16 P 8,93.

6. Tricarbonyltris(trimethylphosphit)mangan(+I)-hexafluorophosphat (**3b**) und Dicarboxyltetrakis(trimethylphosphit)mangan(+I)hexafluorophosphat (**3c**)

$\text{Mn}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]_3\text{PF}_6$ **3b** kann analog zur Vorschrift 5 aus $\text{Mn}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]_3\text{H}$ **2b** durch

Umsetzung mit Ph_3CPF_6 in CH_2Cl_2 unter CO-Atmosphäre gewonnen werden. Darüber hinaus ist **3b** ausgehend von Hydrid **2a** zu erhalten.

2 mmol der Hydride **2a** oder **b** werden in möglichst wenig absolutem Methylenchlorid gelöst. Bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gibt man eine äquimolare Menge Ph_3CPF_6 zu und läßt auf Raumtemperatur aufwärmen. Anschließend wird die Lösung mit 2 mmol $(\text{P}(\text{OCH}_3)_3)$ versetzt. Nach 10 min Rühren und darauffolgender Zugabe von Ether erhält man die Verbindungen **3b** und **3c** in ca. 75% Ausbeute.

$[\text{Mn}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]_3]\text{PF}_6$ **3b**

$\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{F}_6\text{MnO}_{12}\text{P}_4$ (656,2)

Ber. C 21,97 H 4,14 Mn 8,37 P 18,86,

Gef. C 22,08 H 4,12 Mn 8,37 P 18,58.

$[\text{Mn}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]_4]\text{PF}_6$ **3c**

$\text{C}_{14}\text{H}_{36}\text{F}_6\text{MnO}_{14}\text{P}_5$ (752,2)

Ber. C 22,35 H 4,82 Mn 7,31,

Gef. C 22,59 H 4,72 Mn 6,89.

7. Tricarbonyltris(triphenylphosphit)mangan(+I)-hexafluorophosphat (**3g**)

2 mmol des Hydrids **2f** wird in möglichst wenig absolutem CH_2Cl_2 gelöst. Bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gibt man eine äquimolare Menge Ph_3CPF_6 zu und läßt auf Raumtemperatur aufwärmen. Nach einer Stunde versetzt man die Lösung mit 2 mmol $\text{P}(\text{OPh})_3$ und zieht nach insgesamt 4 h das Lösungsmittel ab. Der Rückstand wird mit Petrolether gewaschen und dann aus THF/Petrolether bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ umkristallisiert. Man erhält **3g** in 60% Ausbeute.

$[\text{Mn}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{OPh})_3]_3]\text{PF}_6$ **3g**

$\text{C}_{57}\text{H}_{45}\text{F}_6\text{MnO}_{12}\text{P}_4$ (1214,8)

Ber. C 56,36 H 3,73 P 10,20,

Gef. C 56,18 H 3,60 P 9,75.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

- [1] T. Kruck und M. Höfler, Chem. Ber. **96**, 3035 (1963).
- [2] D. J. Darensbourg, M. Y. Darensbourg, D. Drew und H. L. Conder, J. Organomet. Chem. **74**, C 33 (1974).
- [3] R. H. Reimann und E. Singleton, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1973**, 2658.

- [4] R. Usón, V. Riera, J. Gimeno, M. Laguna und M. P. Gamasa, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1979**, 996.
- [5] P. J. Harris, S. A. R. Knox, R. J. McKinney und F. G. A. Stone, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1978**, 1009.
- [6] K. Raab, B. Olgemöller, K. Schlöter und W. Beck, J.

- Organomet. Chem. **214**, 81 (1981); K.-H. Sünkel, U. Nagel und W. Beck, J. Organomet. Chem. **251**, 227 (1983).
- [7] W. Hieber, M. Höfler und J. Muschi, Chem. Ber. **98**, 311 (1965).
- [8] J. A. Armstead, D. J. Cox und R. Davis, J. Organomet. Chem. **236**, 213 (1982).
- [9] R. H. Reimann und E. Singleton, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1976**, 2109.
- [10] A. R. Rossi und R. Hoffmann, Inorg. Chem. **14**, 365 (1975).
- [11] H. D. Kaesz und R. B. Saillant, Chem. Rev. **72**, 231 (1972).
- [12] J. K. Burdett, Coord. Chem. Rev. **27**, 1 (1978).
- [13] R. J. Angelici und F. Basolo, J. Am. Chem. Soc. **84**, 2495 (1962).
- [14] R. H. Reimann und E. Singleton, J. Chem. Soc. Dalton **1973**, 841.