

Ernst Otto Fischer, Werner Bathelt und Jörn Müller

## Arsin-pentacarbonyl-Komplexe von Chrom(0), Molybdän(0) und Wolfram(0)

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 21. Januar 1970)

Über Darstellung, IR- und  $^1\text{H-NMR}$ - sowie Massenspektren der diamagnetischen, sublimierbaren, gelben Arsin-pentacarbonyl-Komplexe  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{AsH}_3$ ,  $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{AsH}_3$  und  $\text{W}(\text{CO})_5\text{AsH}_3$  wird berichtet. Die Eigenschaften von  $\text{AsH}_3$  als Komplexligand werden diskutiert und mit denen von  $\text{PH}_3$  und  $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  verglichen. Das vorerst nur massenspektroskopisch gesicherte  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SbH}_3$  und  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{AsH}_3$  werden erwähnt.

### Arsine Pentacarbonyl Complexes of Chromium(0), Molybdenum(0) and Tungsten(0)

Preparation, i.r.,  $^1\text{H-n.m.r.}$  and mass spectra of the diamagnetic, sublimable, yellow arsine pentacarbonyl complexes  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{AsH}_3$ ,  $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{AsH}_3$  and  $\text{W}(\text{CO})_5\text{AsH}_3$  are reported. Properties of  $\text{AsH}_3$  as complex ligand are discussed and compared with those of  $\text{PH}_3$  and  $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ .  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SbH}_3$  and  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{AsH}_3$ , confirmed only by mass spectrometry, are mentioned.

In einer Zuschrift hatten wir vor einiger Zeit über den ersten Übergangsmetall-arsin-Komplex,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{AsH}_3$ <sup>1)</sup>, berichtet. Inzwischen gelang uns auch die Darstellung analoger Monoarsin-pentacarbonyl-Komplexe mit den Elementen der 6. Nebengruppe. Sie eröffnete den Weg zu einer systematischeren Untersuchung des Arsins als Komplexligand gegenüber Übergangsmetallen.

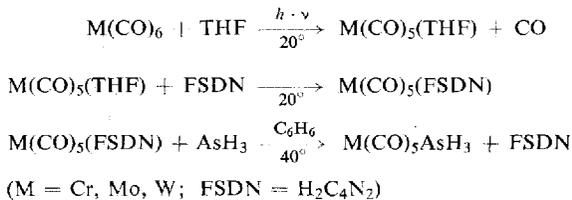
### Präparatives Verfahren

Um Zersetzungsreaktionen zu vermeiden, verließen wir die bei der Darstellung von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{AsH}_3$  noch benutzte photochemische Einführung des  $\text{AsH}_3$ -Liganden und wählten statt dessen den Weg über eine besonders schonend und leicht verlaufende Ligandenaustauschreaktion. Die Synthese der extrem labilen Arsin-Komplexe  $\text{M}(\text{CO})_5\text{AsH}_3$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) gelingt, wenn das jeweilige Reaktionsprodukt<sup>2)</sup> aus den zunächst photochemisch dargestellten Metall-pentacarbonyl-tetrahydro-

<sup>1)</sup> E. O. Fischer, W. Bathelt, M. Herberhold und J. Müller, *Angew. Chem.* 80, 625 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* 7, 634 (1968).

<sup>2)</sup> M. Herberhold und H. Brabetz, unveröffentlichte Versuche.

furan-Komplexen und Fumarsäuredinitril („FSDN“) in Benzol bei 35–40° unter AsH<sub>3</sub>-Atmosphäre gerührt wird.



Die abschließende Feinreinigung erfolgte durch Sublimation bei Raumtemperatur.

## Eigenschaften

Alle drei Arsin-pentacarbonyl-metall-Komplexe sind an der Luft und bei Raumtemperatur unbeständige, bei –30° unter Lichtausschluß jedoch unzersetzt bleibende, leicht flüchtige, diamagnetische Verbindungen. Sie lösen sich in organischen Medien mit gelber Farbe gut. Selbst in Solvenzien wie Hexan tritt jedoch innerhalb weniger Min. bereits Zersetzung unter Schwarzfärbung ein; nur benzolische Lösungen erwiesen sich bisher als genügend stabil, um das Darstellungsverfahren überhaupt anwenden zu können. In festem Zustand sind die Verbindungen gelb, wobei die Farbe sich vom Chrom zum Wolfram hin, ähnlich wie bei den ungleich beständigeren M(CO)<sub>5</sub>PH<sub>3</sub>-Komplexen<sup>3,4)</sup>, aufhellt. Einige Eigenschaften faßt Tab. 1 zusammen.

Tab. 1. Eigenschaften von M(CO)<sub>5</sub>AsH<sub>3</sub>-Komplexen (M = Cr, Mo, W)

Komplex	Farbe	Schmp.	Dipolmoment *)
Cr(CO) <sub>5</sub> AsH <sub>3</sub>	gelb	69–70° (Zers.)	3.99 ± 0.1 D
Mo(CO) <sub>5</sub> AsH <sub>3</sub>	gelb	71–72° (Zers.)	
W(CO) <sub>5</sub> AsH <sub>3</sub>	hellgelb	104° (Zers.)	

\*) Messung in Benzol bei 20°.

Die Schmp. von Cr(CO)<sub>5</sub>PH<sub>3</sub> (116°,  $\mu_{\text{C}_6\text{H}_6, 20^\circ} = 3.78 \pm 0.1 \text{ D}$ ), Mo(CO)<sub>5</sub>PH<sub>3</sub> (112° unter Zers.) und W(CO)<sub>5</sub>PH<sub>3</sub> (120°) liegen demgegenüber ausnahmslos höher.

## Spektroskopische Untersuchungen

### IR-Spektren

Für die Charakterisierung der As–M-Bindungsstärke des Arsins in den drei Übergangsmetallkomplexen und den besonders interessierenden Vergleich mit den entsprechenden Komplexen von PH<sub>3</sub> und denen von As(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> waren vor allem die IR-Spektren von Bedeutung.

Die effektive Ladungsübertragung ( $\text{As} \rightarrow \text{P} \rightarrow \overset{\ominus}{\text{M}}$ ), die sich aus einem heute experimentell noch nicht überzeugend getrennt bestimmbareren  $\sigma$ -Donor ( $\text{As} \rightarrow \text{P} \rightarrow \overset{\ominus}{\text{M}}$ )-

<sup>3)</sup> E. O. Fischer, E. Louis und R. J. J. Schneider, Angew. Chem. **80**, 122 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. **7**, 136 (1968).

<sup>4)</sup> E. O. Fischer, E. Louis und J. Müller, Chem. Ber. **102**, 2547 (1969).

und  $\pi$ -Akzeptor( $\rightarrow$ As( $\rightarrow$ P) $\leftarrow$   $\overset{|}{\underset{|}{\text{M}}}$ )<sup>5)</sup>-Anteil zusammensetzt, läßt sich näherungsweise aus der bei der höchsten Frequenz auftretenden  $\nu_{\text{CO}}(\text{A}_1^{(1)})$ -Absorption entnehmen<sup>5)</sup>. Tab. 2 gibt für die neuen AsH<sub>3</sub>-Komplexe wie für ihre PH<sub>3</sub>- und As(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>-Analoga die wichtigsten IR-Daten wieder.

Tab. 2. IR-Absorptionen in cm<sup>-1</sup> von M(CO)<sub>5</sub>X-Komplexen  
(M = Cr, Mo, W; X = AsH<sub>3</sub>, As(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, PH<sub>3</sub>)  
vs = sehr stark, m = mittel, w = schwach, vw = sehr schwach

Verbindung	$\nu_{\text{CO}}$	$\nu_{\text{AsH}_3}$	$\delta_{\text{AsH}_3}$	M—As
Cr(CO) <sub>5</sub> AsH <sub>3</sub> <sup>a)</sup>	2072 (s) 1982 (vw) 1951 (vs) 1921 (w)	2202	905	214
Cr(CO) <sub>5</sub> As(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> <sup>b)</sup>	2066 (m) 1988 (sh) 1942 (vs)			
Cr(CO) <sub>5</sub> PH <sub>3</sub> <sup>a)</sup>	2075 (m) 1982 (sh) 1953 (vs) 1924 (m)			
Mo(CO) <sub>5</sub> AsH <sub>3</sub> <sup>a)</sup>	2079 (w) 1958 (vs) 1926 (w)	2183	902	
Mo(CO) <sub>5</sub> As(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> <sup>b)</sup>	2074 1951			
Mo(CO) <sub>5</sub> PH <sub>3</sub> <sup>a)</sup>	2081 (w) 1956 (vs) 1986 (w) 1925 (w)			
W(CO) <sub>5</sub> AsH <sub>3</sub> <sup>a)</sup>	2078 (w) 1948 (vs) 1982 (w) 1917 (w)	2202	902	
W(CO) <sub>5</sub> As(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> <sup>a)</sup>	2070 (s) 1939 (vs) 1978 (vw)			
W(CO) <sub>5</sub> As(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> <sup>b)</sup>	2070 (s) 1932 (vs) 1976 (w)			
W(CO) <sub>5</sub> PH <sub>3</sub> <sup>a)</sup>	2083 (s) 1953 (vs) 1984 (vw) 1921 (w)			

a) Perkin Elmer-Infrarot-Spektrophotometer Modell 21,  $\nu_{\text{CO}}$ -Bereich in n-Hexan, LiF-Optik,  $\nu_{\text{AsH}_3}$ ,  $\delta_{\text{AsH}_3}$ -Bereich in KBr, NaCl-Optik.

b) Messung in CCl<sub>4</sub>.

Aus einem Vergleich der kurzwelligsten totalsymmetrischen  $\nu_{\text{C-O}}$ -Schwingungen der neuen Komplexe mit den totalsymmetrischen  $\nu_{\text{C-O}}$ -Schwingungen von Cr(CO)<sub>6</sub> (2110/cm<sup>8)</sup>, Mo(CO)<sub>6</sub> (2117/cm<sup>8)</sup>) und W(CO)<sub>6</sub> (2120/cm<sup>8)</sup>) ist zunächst das gegenüber CO erheblich geringere Akzeptorvermögen von AsH<sub>3</sub> zu erkennen. Dieses ist ähnlich dem von PH<sub>3</sub> und As(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>. Im übrigen scheint in den untersuchten neuen Komplexen der AsH<sub>3</sub>-Ligand, verglichen mit PH<sub>3</sub>, in ganz geringem Maße stärker zur Ladungsübertragung befähigt zu sein. Die Ursache könnte auf einem etwas schwächeren  $\pi$ -Akzeptorcharakter von AsH<sub>3</sub>, verglichen mit PH<sub>3</sub>, beruhen. Der sich noch in den Fehlergrenzen bewegende, aber mit der Radienzunahme P $\rightarrow$ As parallel gehende geringe Unterschied der Dipolmomente von Cr(CO)<sub>5</sub>PH<sub>3</sub> (3.78  $\pm$  0.1 D)

<sup>5)</sup> F. A. Cotton und C. S. Kraihanzel, J. Amer. chem. Soc. **84**, 4432 (1962).

<sup>6)</sup> T. A. Magee, C. N. Matthews, T. S. Wang und J. H. Wotiz, J. Amer. chem. Soc. **83**, 3200 (1961).

<sup>7)</sup> G. Bouquet und M. Bigorgne, Bull. Soc. chim. France **1962**, 433.

<sup>8)</sup> Vgl. H. Siebert, „Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie“, Anorganische und Allgemeine Chemie in Einzeldarstellungen, Bd. VII, S. 157, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1966.

und  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{AsH}_3$  ( $3.99 \pm 0.1$  D) spricht ebenfalls für ein sehr ähnliches Ladungsübertragungsvermögen. Eindeutig ist dagegen die gegenüber  $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  schwächere Ladungsübertragung von  $\text{AsH}_3$  zu erkennen. Der stärkere  $\pi$ -Akzeptorcharakter von  $\text{AsH}_3$  dürfte dabei die Hauptrolle spielen. Die früher<sup>1)</sup> bei  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{AsH}_3$  bzw.  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  IR-spektroskopisch gefundene, praktisch identische Ladungsübertragung von komplexgebundenem  $\text{AsH}_3$  und  $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  zeigt die Grenzen solcher Betrachtungen, die man am besten nur auf völlig analoge Komplexsysteme mit dem gleichen Metall anwenden sollte.

Die für komplexgebundenes  $\text{AsH}_3$  z. B. in  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{AsH}_3$  gefundene  $\nu_{\text{As-H}}$ -Schwingung bei 2202/cm ist gegenüber der  $\nu_{\text{As-H}}$  2122, 2185/cm in  $\text{AsH}_3_{\text{gasf.}}$ <sup>9)</sup> verschoben, analog den Verhältnissen bei  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{PH}_3$ :  $\nu_{\text{P-H}}$  bei 2358/cm bzw.  $\nu_{\text{P-H}}$  2327, 2421/cm in  $\text{PH}_3_{\text{gasf.}}$ <sup>9)</sup>.

### <sup>1</sup>H-NMR-Spektren

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des freien  $\text{AsH}_3$  zeigt in  $\text{C}_6\text{D}_6$  ein Signal bei  $\tau = 8.93$ . Dieses ist bei den  $\text{AsH}_3$ -Komplexen, wie für die Quartärstruktur zu erwarten, deutlich nach tieferem Feld verschoben. Damit ist zugleich der Diamagnetismus und die Edelgaskonfiguration der Zentralatome nachgewiesen. Einen darüber hinausgehenden Aufschluß für die Bindungsfrage  $\text{AsH}_3$ -Metall geben die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der drei Arsinkomplexe nicht.

Tab. 3. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von  $\text{AsH}_3$  und  $\text{M}(\text{CO})_5\text{AsH}_3$ -Komplexen in  $\text{C}_6\text{D}_6$  ( $\tau$ -Werte, TMS innerer Standard)

Verbindung	$\text{AsH}_3$	$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{AsH}_3$	$\text{Mo}(\text{CO})_5\text{AsH}_3$	$\text{W}(\text{CO})_5\text{AsH}_3$
$\tau$	8.93	8.43	8.45	8.30

### Massenspektren

Die Massenspektren der Pentacarbonyl-metall-arsin-Komplexe sind in Tab. 4 zusammengefaßt. Die angegebenen Intensitäten der  $(\text{CO})_x\text{M}^+$ -Ionen sind im Hinblick auf das Auftreten von durch partielle thermische Zersetzung der Proben im Massenspektrometer entstandenen Hexacarbonylen korrigiert. Ebenso wurden die Intensitäten der  $(\text{CO})_x\text{CrAsH}_y^+$ -Ionen einer Korrektur unterworfen, um Isotopenbeiträge von Nachbarionen jeweils auszuschalten. Im Prinzip ähnelt das Fragmentierungsverhalten sehr dem der analogen Phosphin-Komplexe<sup>4)</sup>, d. h. beim Zerfall der Molekülionen konkurriert die für Carbonyl-Komplexe charakteristische stufenweise CO-Eliminierung mit der Abspaltung von H-Atomen und dem Verlust des gesamten Arsinliganden. Aus Intensitätsvergleichen läßt sich mit einiger Vorsicht der Schluß ziehen, daß in den Ionen die Metall-Arsin-Bindung etwas schwächer ist als die Metall-Phosphin-Bindung.

Dies entspräche den auch für die ungeladenen  $\text{M}(\text{CO})_5\text{AsH}_3$ - bzw.  $\text{M}(\text{CO})_5\text{PH}_3$ -Komplexe IR-spektroskopisch sich andeutenden Verhältnissen. Der Vergleich der massenspektroskopisch gewonnenen Ionisationspotentiale des aufgrund der höheren Stabilität besser meßbaren Komplexpaars  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{AsH}_3$  (I.-P. =  $7.16 \pm 0.1$

<sup>9)</sup> E. Lee und C. K. Wu, Trans. Faraday Soc. **35**, 1366 (1939).

Tab. 4. Massenspektren der Pentacarbonyl-metall-arsin-Komplexe (Atlas-CH4; Ionenquelle TO4; Direkteinlaßsystem; 50 eV)

Ion	Relative Intensität für		
	M = Cr	M = Mo	M = W
M <sup>+</sup>	100	19	5.6
(CO)M <sup>+</sup>	59	9.9	2.6
(CO) <sub>2</sub> M <sup>+</sup>	24	4.1	2.5
(CO) <sub>3</sub> M <sup>+</sup>	7.1	17	10.7
(CO) <sub>4</sub> M <sup>+</sup>	0.9	5.7	8.8
(CO) <sub>5</sub> M <sup>+</sup>	—	1.1	4.1
MAs <sup>+</sup>	25	} 79	} 41
MAsH <sup>+</sup>	38		
MAsH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	21		
MAsH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	80	} 80	} 72
(CO)MAs <sup>+</sup>	9.3		
(CO)MAsH <sup>+</sup>	17		
(CO)MAsH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	13	} 100	} 100
(CO)MAsH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	60		
(CO) <sub>2</sub> MAs <sup>+</sup>	2.1		
(CO) <sub>2</sub> MAsH <sup>+</sup>	3.4	} 45	} 46
(CO) <sub>2</sub> MAsH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	9.4		
(CO) <sub>2</sub> MAsH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	6.7		
(CO) <sub>3</sub> MAs <sup>+</sup>	—	} 20	} 20
(CO) <sub>3</sub> MAsH <sup>+</sup>	1.6		
(CO) <sub>3</sub> MAsH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	7.5		
(CO) <sub>3</sub> MAsH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	2.8	} 47	} 53
(CO) <sub>4</sub> MAs <sup>+</sup>	—		
(CO) <sub>4</sub> MAsH <sup>+</sup>	—		
(CO) <sub>4</sub> MAsH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	7.8		
(CO) <sub>4</sub> MAsH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	3.7		
(CO) <sub>5</sub> MAsH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	57		

eV) und C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mn(CO)<sub>2</sub>PH<sub>3</sub> (I.-P. = 7.28 ± 0.05 eV) zeigt in die gleiche Richtung und spricht dafür, daß die Elektronendichte am Zentralmetall beim AsH<sub>3</sub>-Komplex etwas höher ist als bei der PH<sub>3</sub>-Verbindung. Die ν<sub>CO</sub>-Absorptionen für C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mn(CO)<sub>2</sub>AsH<sub>3</sub> (1954, 1891/cm, n-Hexan) bzw. C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mn(CO)<sub>2</sub>PH<sub>3</sub> (1958, 1899/cm, n-Hexan) fügen sich völlig konform ein. Aus all den angeführten experimentellen Befunden zusammen möchten wir daher folgern, daß AsH<sub>3</sub> gegenüber PH<sub>3</sub> als etwas stärker Ladung übertragender Komplexligand in unseren Übergangsmetallkomplexen wirkt.

### Ausblick

Es sei abschließend erwähnt, daß eine nach dem Verfahren für die M(CO)<sub>5</sub>AsH<sub>3</sub>-Komplexe angesetzte 1stdg. Reaktion von Cr(CO)<sub>5</sub>(FSDN) mit SbH<sub>3</sub> in Benzol (25–30°) unter Rühren nach Abziehen des Solvens und Sublimation i. Hochvak. bei Raumtemp. auch bereits das gelbe, gegenüber Cr(CO)<sub>5</sub>AsH<sub>3</sub> nochmals wesentlich unbeständigere Cr(CO)<sub>5</sub>SbH<sub>3</sub> als ersten Komplex von SbH<sub>3</sub> mit einem Übergangsmetall zugänglich machte. Sein eindeutiger Nachweis gelang allerdings wegen der extremen Zersetzlichkeit bisher nur massenspektroskopisch. Es fanden sich neben dem Molekülpeak (CO)<sub>5</sub>CrSbH<sub>3</sub><sup>+</sup> bei *m/e* 316 und 318 folgende charakteristische, durch CO- und H-Abspaltung entstandene Fragmente:

$(\text{CO})_4\text{CrSbH}_{0-3}^+$  (*m/e* 285–290),  $(\text{CO})_3\text{CrSbH}_{0-3}^+$  (*m/e* 257–262),  $(\text{CO})_2\text{CrSbH}_{0-3}^+$  (*m/e* 229–234),  $(\text{CO})\text{CrSbH}_{0-3}^+$  (*m/e* 201–206),  $\text{CrSbH}_{0-3}^+$  (*m/e* 173–178) und  $\text{Cr}^+$  (*m/e* 52) sowie  $\text{SbH}_3^+$  und seine Bruchstücke. Das gelbe, wiederum außerordentlich rasch zersetzliche, leicht flüchtige  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{AsH}_3$  ließ sich ebenfalls vorerst nur massenspektroskopisch sichern. Wir erhielten es, als wir  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  mit  $\text{AsH}_3$  2 Stdn. in Benzol umsetzten und das nach Abziehen des Solvens bei Raumtemp. i. Hochvak. gewinnbare Sublimat untersuchten. Neben dem Molekülion  $(\text{CO})_4\text{FeAsH}_3^+$  bei *m/e* 246 wurden folgende Fragmentationen beobachtet:  $(\text{CO})_3\text{FeAsH}_3^+$  (*m/e* 218),  $(\text{CO})_2\text{FeAsH}_{0-3}^+$  (*m/e* 187–190),  $(\text{CO})\text{FeAsH}_{0-3}^+$  (*m/e* 159–162),  $\text{FeAsH}_{0-3}^+$  (*m/e* 131–134) und  $\text{Fe}^+$  (*m/e* 56), ferner der Ligand  $\text{AsH}_3^+$ .

Wir danken dem *Bundesministerium für Bildung und Wissenschaft*, Bad Godesberg, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bad Godesberg, sowie der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG*, Ludwigshafen, für wertvolle Unterstützung dieser Untersuchungen.

## Beschreibung der Versuche

Sämtliche Operationen sind unter gereinigtem und getrocknetem Stickstoff durchzuführen. Die verwendeten Lösungsmittel müssen luftfrei und gut getrocknet sein. Alle Arsinkomplexe besitzen merklichen Dampfdruck. Schon eine geringe Konzentration der Dämpfe im Arbeitsraum ruft Kopfschmerz und Übelkeit hervor, so daß vorsichtiges Arbeiten geboten ist.

### 1) Darstellung der Ausgangsverbindungen

a) *Chrompentacarbonylfumarsäuredinitril*: 1.1 g (5 mMol)  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  werden bei Raumtemp. in 200 ccm *Tetrahydrofuran* mit einer wassergekühlten Quecksilberdampf Lampe (Hannovia S–200 W) ca. 7 Stdn. bestrahlt. Nach deren Abschaltung gibt man zu der klaren gelben Lösung 1.0 g (14 mMol) *Fumarsäuredinitril* („FSDN“) und rührt bei Raumtemp. 30 Min. Dabei verfärbt sich die Lösung von Hellgelb nach Tiefrot. Der nach Abziehen des Solvens verbleibende dunkle Rückstand wird i. Hochvak. auf 35–40° erwärmt. Unumgesetztes  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  und überschüssiges *Fumarsäuredinitril* verflüchtigen sich, das dunkelbraunrot gefärbte verbleibende Produkt (350 mg, 26% Ausb., bez. auf  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ), wird ohne weitere Reinigung zur Reaktion mit  $\text{AsH}_3$  verwendet.

b) *Molybdänpentacarbonylfumarsäuredinitril*: Die Umsetzung von 1.3 g (5 mMol)  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  mit 1.0 g (14 mMol) *FSDN* liefert analog 370 mg (20%) Ausgangskomplex.

c) *Wolframpentacarbonylfumarsäuredinitril*: Wie bei a) werden 1.3 g (3.6 mMol)  $\text{W}(\text{CO})_6$  mit 1.0 g (14 mMol) *FSDN* umgesetzt. Man erhält 440 mg (30%) ungereinigtes Ausgangsprodukt.

### 2) Darstellung der Arsinkomplexe

a) *Arsin-pentacarbonyl-chrom(0)*: 350 mg  $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{FSDN})$  werden in einem 500-ccm-Kolben, versehen mit 3 Hahnansätzen, in 40 ccm Benzol gelöst. Der eine Hahnansatz ist über einen Dreiweghahn mit einem Unterdruck- und einem Überdruckmanometer, der zweite mit einer Kühlfalle verbunden, die mit flüssigem  $\text{N}_2$  einkondensiertes, durch Destillation gereinigtes  $\text{AsH}_3$  enthält. Der dritte dient zur Einleitung von  $\text{N}_2$ . Unter Kühlung des Reaktionskolbens (–60°,  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CO}_2$ ) und der Kühlfalle (–196°, fl.  $\text{N}_2$ ) werden beide Gefäße mit einer Wasserstrahlpumpe evakuiert und, verbunden gelassen, abgeschlossen. Man entfernt die Kühlung von Kolben und Falle und sättigt die benzolische Lösung mit  $\text{AsH}_3$ , wobei am Ende ein geringer Überdruck (10 Torr) im Reaktionskolben herrschen soll.

Die Reaktionslösung wird anschließend unter kräftigem magnetischem Rühren und unter Lichtausschluß auf 35–40° erwärmt. Nach ca. 1 Stde. hellt sich die dunkelrote Lösung auf und wird durchsichtig. Nach ca. 2 1/2 Stdn. Gesamtreaktionsdauer ist die Lösung gelbrot geworden. Das Gas im Kolben wird durch N<sub>2</sub> verdrängt und das Benzol i. Hochvak. bei Raumtemp. restlos abgezogen. Aus dem Rückstand lassen sich bei 20° i. Hochvak. an einem mit Eis gekühlten Sublimationsfinger gelbe Kristalle isolieren, die bei Raumtemp. resublimiert werden. Der flüchtigere Teil, etwas Cr(CO)<sub>6</sub> enthaltend, wird verworfen. Man erhält gelbes Cr(CO)<sub>5</sub>AsH<sub>3</sub> vom Zers.-P. 69–70°. Reinausb. ca. 50 mg (14%, bez. auf Cr(CO)<sub>5</sub>(FSDN)).

CrC<sub>5</sub>H<sub>3</sub>AsO<sub>5</sub> (269.9) Ber. C 22.25 H 1.12 As 27.74 Cr 19.26 O 29.63

Gef. C 22.77 H 1.21 As 27.20 Cr 19.09 O 29.50

Mol.-Gew. 270 (massenspektrometr.)

b) *Arsin-pentacarbonyl-molybdän(0)*: 370 mg Mo(CO)<sub>5</sub>(FSDN) werden in 30 ccm Benzol gelöst und wie bei a) umgesetzt. Es wird im Dunkeln ca. 3 Stdn. gerührt, bis sich die Lösung deutlich aufgehellt hat. Nach Abziehen des Solvens und zweimaliger Sublimation bei Raumtemp. erhält man gelbes Mo(CO)<sub>5</sub>AsH<sub>3</sub> vom Zers.-P. 71–73°. Ausb. 40 mg (ca. 11%, bez. auf Mo(CO)<sub>5</sub>(FSDN)).

MoC<sub>5</sub>H<sub>3</sub>AsO<sub>5</sub> (313.9) Ber. C 19.13 H 0.95 As 23.87 Mo 30.56 O 25.60

Gef. C 19.39 H 0.97 As 24.40 Mo 30.78 O 25.70

Mol.-Gew. 316 (massenspektrometr., bez. auf <sup>98</sup>MoC<sub>5</sub>H<sub>3</sub>O<sub>5</sub>As)

c) *Arsin-pentacarbonyl-wolfram(0)*: Umsetzung von 440 mg W(CO)<sub>5</sub>(FSDN) mit AsH<sub>3</sub> in 30 ccm Benzol analog a). Die Farbaufhellung tritt hier nicht sehr deutlich auf. Man rührt 3 Stdn., zieht das Lösungsmittel ab und sublimiert. Nach Resublimation erhält man hellgelbes W(CO)<sub>5</sub>AsH<sub>3</sub> vom Zers.-P. 104–105°. Ausb. 30 mg (7.5%, bez. auf W(CO)<sub>5</sub>(FSDN)).

WC<sub>5</sub>H<sub>3</sub>AsO<sub>5</sub> (401.8) Ber. C 14.95 H 0.74 W 45.75

Gef. C 15.46 H 0.68 W 46.02

Mol.-Gew. 402 (massenspektrometr., bez. auf <sup>184</sup>WC<sub>5</sub>H<sub>3</sub>O<sub>5</sub>As)