

Winfried Ehrl und Heinrich Vahrenkamp

Metallorganische Lewis-Basen, VI¹⁾

Zweikernige Carbonyl-Komplexe von Metallen der sechsten und siebenten Nebengruppe mit einfacher Phosphin- bzw. Arsin-Brücke

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 15. Juni 1971)

Die Verbindungen $(\text{CO})_5\text{M}-\text{E}(\text{CH}_3)_2-\text{M}'(\text{CO})_5$ (3–6) ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{E} = \text{P}, \text{As}$; $\text{M}' = \text{Mn}, \text{Re}$) entstehen durch Umsetzung der photochemisch bereiteten Komplexe $(\text{CO})_5\text{M}-\text{E}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ (1, 2) mit den Carbonylmetallaten $\text{NaM}'(\text{CO})_5$. Sie sind gelb bis rot, kristallin und luftstabil. Ihre thermische und photochemische Zersetzung führt zur Disproportionierung in $\text{M}(\text{CO})_6$ und $[\text{M}'(\text{CO})_4\text{E}(\text{CH}_3)_2]_2$.

Organometallic Lewis Bases, VI¹⁾

**Dinuclear Carbonyl Complexes of VIb and VIIb Group Metals
with Single Phosphine or Arsine Bridges**

The compounds $(\text{CO})_5\text{M}-\text{E}(\text{CH}_3)_2-\text{M}'(\text{CO})_5$ (3–6) ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{E} = \text{P}, \text{As}$; $\text{M}' = \text{Mn}, \text{Re}$) were obtained by reaction between the photochemically prepared complexes $(\text{CO})_5\text{M}-\text{E}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ (1, 2) and the carbonylmetalates $\text{NaM}'(\text{CO})_5$. They are yellow to red, crystalline, and air stable. Their thermal and photochemical decomposition leads to disproportionation into $\text{M}(\text{CO})_6$ and $[\text{M}'(\text{CO})_4\text{E}(\text{CH}_3)_2]_2$.

In der Übergangsmetall-Carbonyl-Chemie ist eine große Anzahl von mehrkernigen Komplexen bekannt²⁾. Falls diese nicht ausschließlich durch Metall-Metall-Bindungen zusammengehalten werden, wirken dabei die Lewis-basischen Elemente aus der fünften und sechsten Hauptgruppe des Periodensystems als verbrückende Liganden³⁾. Auf Grund zahlreicher struktureller Untersuchungen⁴⁾ ist anzunehmen, daß die Brückenatome in diesen Verbindungen einen wesentlichen Beitrag zur Stabilisierung des mehratomigen Metall-Carbonyl-Cluster-Systems beisteuern.

Während die Strukturchemie der verbrückten Komplexe schon sehr ausführlich untersucht ist⁴⁾, gibt es bisher nur ganz wenige Methoden³⁾, um sie gezielt zu synthetisieren. Meist wurden sie in geringer Ausbeute aus unübersichtlichen Reaktionen erhalten. Es ist deshalb eine wichtige Aufgabe für die Zukunft der Metall-Carbonyl-Chemie, mehratomige Gebilde stufenweise aufzubauen, um so ihre Eigenschaften und ihre Struktur sinnvoll steuern zu können.

¹⁾ V. Mitteil.: H. Vahrenkamp und W. Ehrl, *Angew. Chem.* **83**, 501 (1971).

²⁾ E. W. Abel und F. G. A. Stone, *Quart. Rev. (chem. Soc., London)* **24**, 498 (1970).

³⁾ R. G. Hayter in *Preparative Inorganic Reactions* **2**, 211 (1964), herausgegeben von W. L. Jolly, Interscience, New York.

⁴⁾ E. W. Abel und F. G. A. Stone, *Quart. Rev. (chem. Soc., London)* **23**, 325 (1969).

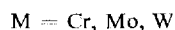
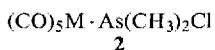
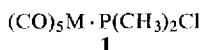
Als einfachste Vertreter mehrkerniger basenverbrückter Komplexe sind Verbindungen anzusehen, in denen zwei Metallatome nur über ein Lewis-basisches Brückenatom verknüpft sind. Ausgehend von diesen Verbindungen kann durch Verlust von Carbonylgruppen, Ausbildung von Metall-Metall-Bindungen und koordinative Wechselwirkung mit freien Elektronenpaaren Aggregation zu höhermolekularen Gebilden eintreten. Zu Beginn unserer Untersuchungen war nur ein neutraler Vertreter dieser Verbindungsklasse, das $(\text{CO})_5\text{Mn}-\text{P}(\text{CH}_3)_2-\text{Mn}(\text{CO})_4-\text{P}(\text{CH}_3)_2^3$, bekannt. Inzwischen gelang uns die Synthese von schwefel-verbrückten Komplexen von Chrom, Gold und Eisen⁵⁾, und von Haines et al.⁶⁾ wurde ein phosphorverbrückter Eisenkomplex erwähnt. Im folgenden beschreiben wir nun einige einfache Metall-Carbonyl-Zweikernkomplexe, in denen Phosphor und Arsen als Brückenatome fungieren.

Die Verbindungen $(\text{CO})_5\text{M}\cdot\text{E}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$

Zur gezielten Synthese verbrückter Systeme müssen zwei Metallatome zur Reaktion gebracht werden, von denen eines bereits das Brückenatom als Liganden trägt. Im übersichtlichen Falle verläuft dann die verknüpfende Reaktion am Liganden und läßt die übrige Koordinationssphäre beider Metallatome unverändert. Für den Aufbau der schwefelverbrückten Zweikernkomplexe⁵⁾ wählten wir deshalb als reaktives Zentrum im Ausgangskomplex die Zinn-Schwefel-Bindung, die sich mit elementorganischen Halogeniden leicht spalten läßt.

Zur Verknüpfung zweier Metallatome über Phosphor- bzw. Arsenatome scheint dieses Verfahren jedoch nicht geeignet, denn es ist zu erwarten, daß die Reaktivität von P---Sn- bzw. As---Sn-Verbindungen gegenüber Element-Halogen-Substraten durch die Koordination drastisch gesenkt wird. Weiterhin sind Phosphino- und Arsinostannane nicht so bequem darstellbar wie Mercaptoostannane. Wir wählten daher ein anderes Syntheseprinzip, welches auf der leichten Substituierbarkeit von Chloratomen in koordinierten Chlorphosphinen beruht⁷⁾. Das erforderte für unsere Zwecke die Pentacarbonylkomplexe von Chrom, Molybdän und Wolfram mit Dimethylchlorphosphin- und Dimethylchlorarsin-Liganden, $(\text{CO})_5\text{M}\cdot\text{E}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$, welche dann mit Carbonylmetallaten zur verknüpfenden Reaktion gebracht werden sollten.

Bisher sind nur wenige Chlorphosphin- und Chlorarsin-Derivate der Metallhexacarbonyle von Chrom, Molybdän und Wolfram beschrieben, z. B. $(\text{CO})_5\text{Cr}\cdot\text{P}(\text{Cl})_3^8)$, $(\text{CO})_5\text{Mo}\cdot\text{P}(\text{Cl})_3^7)$, $(\text{CO})_5\text{Cr}\cdot\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}^9)$ und $(\text{CO})_5\text{Cr}\cdot\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}^8)$. Ihre Synthese gelingt jedoch unschwer nach dem von Strohmeier⁸⁾ erarbeiteten indirekten photochemischen Verfahren. So gewannen wir die Verbindungen $(\text{CO})_5\text{M}\cdot\text{E}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ (**1**, **2**), wobei auch die Molybdänverbindungen in befriedigender Ausbeute anfielen.



⁵⁾ W. Ehrl und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **103**, 3563 (1970).

⁶⁾ R. J. Haines, C. R. Nolte, R. Greatrex und N. N. Greenwood, J. organomet. Chem. **26**, C 45 (1971).

⁷⁾ M. Höfler und W. Marre, Angew. Chem. **83**, 174 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. **10**, 187 (1971).

⁸⁾ W. Strohmeier und F. J. Müller, Chem. Ber. **102**, 3608 (1969).

⁹⁾ W. Strohmeier und F. J. Müller, Chem. Ber. **100**, 2812 (1967).

Tab. 1. Eigenschaften der Komplexe $(\text{CO})_5\text{M}-\text{E}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$

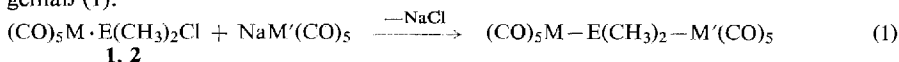
M	E		Farbe	Schmp.	% Ausb.
Cr	P	1a	gelblich	38°	54
Mo	P	1b	schwach rosa	37°	26
W	P	1c	farblos	52°	77
Cr	As	2a	gelb	59°	82
Mo	As	2b	farblos	54°	36
W	As	2c	gelblich	73°	74

Während die freien Liganden $\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ und $\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ sehr luftempfindlich sind, sind ihre Pentacarbonylmetall-Derivate in fester Form ohne Zersetzung an der Luft zu handhaben, und nur zur Lagerung empfiehlt sich die Aufbewahrung unter Stickstoff. Die bei der indirekten photochemischen Darstellung anfallenden Produkte sind ohne spektroskopisch erkennbare Verunreinigungen, bei präparativen Arbeiten erübrigt sich daher ein weiterer Reinigungsschritt. Sie lassen sich im Hochvakuum bei 30–50° unzerstört sublimieren, analysenrein fallen sie beim Tieftemperatur-Umlösen aus Pentan an. Tab. 1 gibt die wichtigsten Eigenschaften der Komplexe **1** und **2**.

1 und **2** sind in allen aprotischen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Von Wasser werden sie in Lösung nur in Gegenwart einer Base hydrolysiert. Dabei entsteht z. B. aus **1c** der interessante Zweikernkomplex $(\text{CO})_5\text{W} \cdot \text{P}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{P}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{W}(\text{CO})_5$, dessen Zusammensetzung durch Analyse und Massenspektrum gesichert wurde. Außer zu den im folgenden beschriebenen Umsetzungen wurden die Verbindungen **1** und **2** von uns auch zur Reaktion mit Element-Zinn-Verbindungen eingesetzt. Dabei resultierten z. B. die vielseitig verwendbaren metallorganischen Lewis-Basen des Typs $(\text{CO})_5\text{M} \cdot \text{E}(\text{CH}_3)_2-\text{E}'(\text{CH}_3)_2^{1)}$.

Die Zweikernkomplexe $(\text{CO})_5\text{M}-\text{E}(\text{CH}_3)_2-\text{M}'(\text{CO})_5$

Ausgehend von **1** und **2**, gelingt durch Umsetzung mit den Natriumpentacarbonylmetallaten des Mangans und Rheniums die Darstellung der verbrückten Komplexe gemäß (1).



3: E = P, M' = Mn

4: E = As, M' = Mn

5: E = P, M' = Re

6: E = As, M' = Re

M = Cr, Mo, W

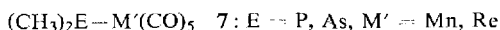
Tab. 2. Die Komplexe $(\text{CO})_5\text{M}-\text{E}(\text{CH}_3)_2-\text{M}'(\text{CO})_5$

M	E	M'	Farbe	Zers.-P.	% Ausb.	
W	P	Mn	3a	rot	92°	15
Cr	As	Mn	4a	orange	118°	65
Mo	As	Mn	4b	orangegelb	112°	46
W	As	Mn	4c	ocker	127°	31
Cr	P	Re	5a	hellgelb	92°	22
W	P	Re	5b	orange	94°	31
Cr	As	Re	6a	gelb	113°	70
Mo	As	Re	6b	hellgelb	116°	79
W	As	Re	6c	ocker	126°	71

Dabei konnten bis jetzt von **3** nur die Wolframverbindung und von **5** nur die Chrom- und Wolframverbindung erhalten werden, während von den arsenverbrückten Komplexen **4** und **6** jeweils die drei möglichen Vertreter dargestellt wurden. Zwei Effekte sind für dieses unterschiedliche Verhalten verantwortlich: die Reaktivität der Ausgangs- und die Stabilität der Endprodukte. Erfahrungsgemäß ist $\text{NaRe}(\text{CO})_5$ reaktiver als $\text{NaMn}(\text{CO})_5$ ²⁾, und auf Grund unserer Erfahrungen sind die Arsenkomplexe **2** reaktiver als die Phosphinkomplexe **1**. So erfordert z. B. die Umsetzung von **1c** mit $\text{NaMn}(\text{CO})_5$ zweistündiges Kochen bei 85°, während **1c** mit $\text{NaRe}(\text{CO})_5$ in einigen Stunden bei Raumtemperatur und **2c** mit $\text{NaMn}(\text{CO})_5$ wie $\text{NaRe}(\text{CO})_5$ praktisch momentan reagiert. Andererseits haben Untersuchungen zur thermischen Stabilität¹⁰⁾ und Metall-Ligand-Bindungsstärke¹¹⁾ in Derivaten der Metallhexacarbonyle von Chrom, Molybdän und Wolfram ergeben, daß diese in der Reihenfolge $\text{Mo} \approx \text{Cr} < \text{W}$ zunehmen. Damit wird verständlich, daß nur die Wolframverbindung die drastischen Reaktionsbedingungen bei der Synthese von **3** übersteht, während bei der Langzeit-Reaktion zu **5** sich die Chrom- und die Wolframverbindung noch nicht zersetzen.

In Tab. 2 sind einige Eigenschaften der Zweikernkomplexe **3**–**6** aufgezählt. Die Ausbeuten und Schmelzpunkte fügen sich zwanglos in die bezüglich ihrer Stabilität gemachten Angaben ein. Die Komplexe sind farbige, kristalline, im festen Zustand luftstabile Verbindungen, mäßig löslich in Kohlenwasserstoffen, leicht löslich in Äthern. Sie zersetzen sich erst bei Temperaturen um 100° und sind daher unbegrenzt lagerfähig.

Versuche¹²⁾, die monomeren Pentacarbonylmangankomplexe $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-\text{Mn}(\text{CO})_5$ und $(\text{CH}_3)_2\text{As}-\text{Mn}(\text{CO})_5$ darzustellen, scheiterten. Diese freien metallorganischen Lewis-Basen sind so reaktiv, daß sie sich bereits unterhalb von 0° unter Abspaltung von CO zersetzen, wobei die doppelt verbrückten Komplexe des Typs $[(\text{CO})_4\text{Mn} \cdots \text{ER}_2]_2$ entstehen. Diese Eigenschaft haben sie mit den meisten Carbonylmetalldiorganylphosphiden bzw. -arseniden gemeinsam, von denen nur die recht instabilen Vertreter $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{As}(\text{CF}_3)_2$ ¹³⁾, $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ⁶⁾ und $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{Mo}-\text{E}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ ($\text{E}=\text{P}, \text{As}$)¹⁴⁾ mit Sicherheit bekannt sind. Durch Koordination geht jedoch die hohe Reaktivität von Phosphinen und Arsinen verloren. Daher ist es nicht verwunderlich, daß die Komplexe **3**–**6** stabil sind, die in gebundener Form die metallorganischen Lewis-Basen **7** enthalten.



3, **4**, **5** und **6** enthalten je zwei Metall-Phosphor(Metall-Arsen)-Bindungen. Diese sind formal verschieden, denn in der $\text{M} \cdots \text{E}$ -Bindung stammt das bindende Elektronenpaar nur von E, während in der $\text{M}'-\text{E}$ -Bindung je ein Elektron vom Metall und von E kommt. Daraus kann jedoch nicht gefolgert werden, daß die beiden Bindungen verschieden stark oder verschieden lang sind. Es ist eher anzunehmen, daß sie sehr ähnlich sind. So sind z. B. die beiden verschiedenen $\text{W}-\text{S}$ -Bindungen in der Verbindung

¹⁰⁾ W. Strohmeier, J. F. Guttenberger, H. Blumenthal und G. Albert, Chem. Ber. **99**, 3419 (1966).

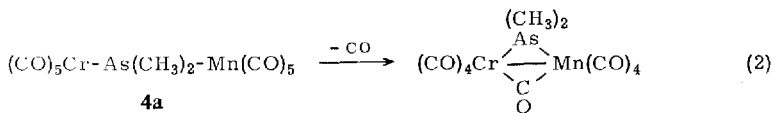
¹¹⁾ A. Terzis und T. G. Spiro, Inorg. Chem. **10**, 643 (1971).

¹²⁾ E. W. Abel und G. V. Hutson, J. inorg. nuclear Chem. **30**, 2339 (1968).

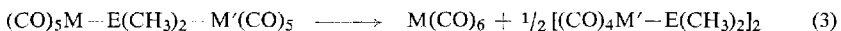
¹³⁾ W. R. Cullen und R. Hayter, J. Amer. chem. Soc. **86**, 1030 (1964).

¹⁴⁾ M. Cooke, M. Green und D. Kirkpatrick, J. chem. Soc. [London] A **1968**, 1507.

$(C_5H_5)_2W[SC_6H_5]_2W(CO)_4$ nahezu gleich lang¹⁵⁾, obwohl auch hier der formale Unterschied wie in **3–6** vorliegt. Da weiterhin die Bindungsradien etwa von Cr^0 und Mn^I sehr ähnlich sind¹⁶⁾, bezeichnen wir die Verbindungen **4a**, **5b** und **6c** als *pseudo-symmetrische Zweikernkomplexe*, in denen die beiden zentralen Metall-Ligand-Bindungen nahezu ununterscheidbar sind. Eine in Angriff genommene Kristallstrukturanalyse von $(CO)_5Cr-As(CH_3)_2-Mn(CO)_5$ (**4a**) soll diese Hypothese bestätigen. Die Verbindungen **3–6** sind potentielle Vorläufer einer großen Anzahl weiter verbrückter bzw. höher aggregierter Systeme. Erstere können durch Substitution einer Carbonylgruppe und weitere Reaktion, z. B. nach (1), entstehen. Verlust einer CO-Gruppe sollte dagegen gemäß (2) zur Ausbildung von Metall-Metall- und CO-Brückenbindung führen. Eine Reaktion analog zu (2) wurde z. B. an dem Eisenkomplex $C_5H_5(CO)_2Fe-P(C_6H_5)_2-Fe(CO)_4$ beobachtet⁶⁾.



Mit **4a** wurde sowohl thermisch als auch photochemisch versucht, Reaktion (2) herbeizuführen. Doch beim Bestrahlen in Cyclohexan wie beim Rückflußkochen in Toluol wurde jeweils nur die Bildung von Chromhexacarbonyl und von $[(CO)_4Mn-As(CH_3)_2]_2$ beobachtet. Da bei den vergeblichen Versuchen zur Darstellung von $(CO)_5Cr-P(CH_3)_2-Mn(CO)_5$, $(CO)_5Mo-P(CH_3)_2-Mn(CO)_5$ und $(CO)_5Mo-P(CH_3)_2-Re(CO)_5$ ebenfalls vorwiegende Bildung von Metallhexacarbonyl neben anderen Zersetzungsprodukten beobachtet wurde, ist anzunehmen, daß diese sich nach der gleichen Reaktion (3) wie **4a** zersetzen.



Die Zersetzung der Komplexe **3–6** verläuft damit genau wie die der analogen Komplexe $(CO)_5Cr-S(CH_3)-M'(CO)_5$ ($M' = Mn, Re$)⁵⁾, die jedoch unter Normalbedingungen nicht stabil sind und nur in Form ihrer Zersetzungsprodukte isoliert werden können. Die Disproportionierung in zwei homonucleare Komplexe ist hier also gegenüber der Bildung eines heterodinuclearen Komplexes energetisch bevorzugt.

Die Kohlenstoff-Analysenwerte der Komplexe **3a**, **5a** und **5b** sind mit einer Summenformel $P(CH_3)_2MM'(CO)_9$ besser vereinbar. Da aber nach Aussage der IR-Spektren in diesen Komplexen eindeutig kein Brücken-CO vorliegt und sie sich sonst spektroskopisch auch gut in die anderen Komplexe einreihen, nehmen wir an, daß ein methodischer Fehler die Analysenwerte senkt. Insbesondere das Massenspektrum (s. u.) von **3a** stützt diese Annahme.

Spektroskopische Untersuchungen

Tab. 3 enthält die ¹H-NMR-Daten der Komplexe **1** und **2**. In allen Fällen ist das E-CH₃-Signal im Vergleich zu den freien Liganden $E(CH_3)_2Cl$ um mehr als 0.1 ppm zu niedrigerem Feld verschoben. Das entspricht der normalen Beobachtung bei Phosphinen und Arsinen, die vom dreibindigen in den vierbindigen Zustand übergehen. Es

¹⁵⁾ T. S. Cameron, C. K. Prout, G. V. Rees, M. L. H. Green, K. K. Joshi, G. R. Davies, B. T. Kilbourn, P. S. Braterman und V. A. Wilson, Chem. Commun. **1971**, 14.

¹⁶⁾ H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **104**, 449 (1971).

steht jedoch im Gegensatz zu den Messungen an Mercaptokomplexen des Pentacarbonylchroms(0), die ohne Ausnahme bei höherem Feld absorbierten als die entsprechenden freien Liganden⁵⁾. Eine befriedigende Deutung dieser Erscheinung ist im Moment nicht möglich.

Die Abnahme der P-C-H-Kopplungskonstanten des Dimethylchlorphosphins auf etwa die Hälfte bei der Komplexbildung entspricht den Untersuchungen von *Manatt* et al.¹⁷⁾, die ergaben, daß die P-C-H-Kopplungskonstante in Methylphosphinen meist positiv ist und mit zunehmendem s-Charakter in der P—C-Bindung stärker negativ wird. Das bedeutet in unserem Falle, daß in $\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ bei der Komplexbildung am Phosphor eine Umhybridisierung von p^3 in Richtung auf sp^3 stattfindet, die den s-Charakter in der P—C-Bindung erhöht. Wenn $J(\text{PCH})$ im freien Liganden positiv ist, muß es bei der Komplexbildung kleiner bzw. negativ werden. Das ist hier der Fall.

Tab. 3. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Komplexe $(\text{CO})_5\text{M}-\text{E}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$
(Benzol, int. TMS)

M	E		$\delta(\text{ECH}_3)$ [ppm]	$J(\text{PCH})$ [Hz]
Cr	P	1a	-1.35	4.9
Mo	P	1b	-1.40	4.0
W	P	1c	-1.49	4.9
Cr	As	2a	-1.45	—
Mo	As	2b	-1.40	—
W	As	2c	-1.42	—
freies $(\text{CH}_3)_2\text{PCl}$			-1.25	9.0
freies $(\text{CH}_3)_2\text{AsCl}$			-1.19	—

Tab. 4. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Komplexe $(\text{CO})_5\text{M}-\text{E}(\text{CH}_3)_2-\text{M}'(\text{CO})_5$
(Benzol, int. TMS)

M	E	M'		$\delta(\text{ECH}_3)$ [ppm]	$J(\text{PCH})$ [Hz]
W	P	Mn	3a	-1.63	10.2
Cr	As	Mn	4a	-1.35	—
Mo	As	Mn	4b	-1.38	—
W	As	Mn	4c	-1.53	—
Cr	P	Re	5a	-1.42	9.8
W	P	Re	5b	-1.62	9.9
Cr	As	Re	6a	-1.52	—
Mo	As	Re	6b	-1.57	—
W	As	Re	6c	-1.69	—

In den verbrückten Komplexen **3** und **5** (vgl. Tab. 4) ist die P-C-H-Kopplungskonstante wieder auf den doppelten Wert angestiegen wie in **1**. Will man diesen Effekt ebenfalls mit dem s-Charakter der P—C-Bindung deuten, muß man mit *Bent*¹⁸⁾ annehmen, daß beim Ersatz des elektronegativen Chloratoms in **1** durch das elektropositive Metallatom in **3** und **5** der p-Charakter dieser vom Phosphor ausgehenden Bindung abnimmt. Das bedeutet, daß gleichzeitig der s-Charakter in den P—C-Bindungen abnimmt, womit verständlich wird, daß $J(\text{PCH})$ stärker positiv wird. Es sei jedoch auf den stark vereinfachenden Charakter dieser Argumentation hingewiesen¹⁷⁾.

¹⁷⁾ S. L. *Manatt*, G. L. *Juvinall*, R. I. *Wagner* und D. D. *Elleman*, J. Amer. chem. Soc. **88**, 2689 (1966).

¹⁸⁾ H. H. *Bent*, Chem. Reviews **61**, 275 (1961).

Die chemische Verschiebung des E-CH₃-Signals bei **3**, **4**, **5** und **6** wandert mit zunehmendem Atomgewicht der an E gebundenen Metalle zu niedrigerem Feld. Besonders deutlich wird dies bei den beiden vollständigen Reihen **4** und **6**. Dieser Effekt wird oft in homologen Reihen von substituierten Methylverbindungen beobachtet¹⁹⁾ und läßt sich am einfachsten durch den sogenannten Nachbargruppen-Anisotropie-Effekt der Substituenten deuten²⁰⁾, welcher mit der Größe des Substituenten zunimmt und stets negative chemische Verschiebungen bei um mehr als eine Bindung entfernten Atomkernen bewirkt.

Die IR-Spektren (vgl. Tab. 5) der einkernigen Komplexe **1** und **2** zeigen vier, die der Zweikernkomplexe **3–6** sechs bis acht Banden im CO-Valenzschwingungsbereich. Bei ungestörter C_{4v}-Symmetrie wären für eine M(CO)₅-Gruppe 3 Schwingungen zu erwarten²¹⁾. Die Asymmetrie des Liganden ist in unserem Falle also ausgeprägt genug, um die symmetrieverbotene B₁-Bande aktiv werden zu lassen. Eine Aufspaltung der E-Bande, wie sie z. B. bei den Mercaptokomplexen⁵⁾ beobachtet wurde, tritt nicht ein.

Tab. 5. IR-Spektren der dargestellten Komplexe im CO-Valenzschwingungsbereich (0.1-mm-Flüssigkeitsküvetten, Cyclohexanlösung, Angaben in cm⁻¹)

Komplex	M(CO) ₅ -Gruppe			M'(CO) ₅ -Gruppe				
	A ₁ (2)	B ₁	E	A ₁ (1)	A ₁ (2)	B ₁	E	A ₁ (1)
1a	2079 m	1995 s	1950 sst	1969 st				
1b	2095 m	2001 s	1957 sst	1972 st				
1c	2085 m	1989 s	1949 sst	1963 st				
2a	2076 m	2000 s	1952 sst	1968 st				
2b	2094 m	1999 s	1960 sst	1973 st				
2c	2085 m	1994 s	1953 sst	1964 st				
3a	2049 m	1980 m	1965 sst	1949 st	2094 m	—	1988 sst	2003 Sch
4a	2074 m	1984 s	1947 sst	(1947)	2117 m	2032 st	2052 sst	2021 st
4b	2068 m	1979 s	1941 sst	(1941)	2118 m	—	2060 sst	2037 st
4c	2068 m	1985 s	1939 sst	(1939)	2117 m	2032 st	2047 sst	2022 st
5a	2051 m	1979 m	1965 sst	1952 st	2102 s	—	2002 sst	2009 Sch
5b	2060 m	1978 m	1962 sst	1949 st	2100 s	—	1995 sst	(1995)
6a	2058 m	1985 s	1931 sst	1923 Sch	2137 s	2016 st	2037 sst	1998 st
6b	2063 m	1985 s	1933 sst	1931 Sch	2137 s	—	2035 sst	2014 st
6c	2068 m	2002 s	1933 sst	1922 Sch	2138 s	—	2037 sst	2018 st

Die Zuordnung der Schwingungen in Tab. 5 wurde vorgenommen auf Grund von Erfahrungswerten, nach der Bandenintensität sowie dem Grundsatz, größtmögliche Konsistenz zu erzielen. So ergab sich unschwer, daß bei den E(CH₃)₂Cl-Komplexen **1** und **2** die A₁(1)-Bande stets bei größeren Wellenzahlen liegt als die E-Bande. Dagegen liegt bei den Zweikernkomplexen die A₁(1)-Schwingung der M(CO)₅-Gruppe stets gleich oder niedriger als die E-Schwingung. Bei den vergleichbaren Verbindungen (CO)₅Cr·P(C₆H₅)₃ und (CO)₅Cr·As(CH₃)₃ ist A₁(1) unter der E-Bande verborgen. Bedenkt man, daß A₁(1) die Schwingung der zum Liganden *trans*-ständigen CO-Gruppe repräsentiert, welche am stärksten auf das Donator-Akzeptor-Vermögen des Liganden anspricht, wird dieses Verhalten verständlich. Das Halogenphosphin ist ein schwächerer Donator und stärkerer Akzeptor als das Organophosphin, welches wiederum das Metallphosphin übertrifft. Die Verschiebung der A₁(1)-Bande nach niedrigeren Wellenzahlen mit abnehmender Elektronegativität des Substituenten X

¹⁹⁾ H. Nöth und H. Vahrenkamp, J. organomet. Chem. **12**, 23 (1968).

²⁰⁾ H. Spiessicke und W. G. Schneider, J. chem. Physics **35**, 722 (1961).

²¹⁾ L. E. Orgel, Inorg. Chem. **1**, 25 (1962).

in Komplexen $(\text{CO})_5\text{M} \cdot \text{E}(\text{CH}_3)_2\text{X}$ entspricht damit dem zunehmenden Elektronentransport von $\text{E} (= \text{P}, \text{As})$ zum Metall M , welcher die zu E *trans*-ständige CO -Bindung lockert.

Auffällig ist, daß die IR-Spektren der phosphor- und der arsenverbrückten Komplexe deutlich je eine Gruppe bilden, wobei sich besonders die $\text{A}_1(2)$ - und die E-Banden der $\text{M}'(\text{CO})_5$ -Gruppen unterscheiden. Erfahrungsgemäß^{22, 23)} schwanken diese beiden Banden am stärksten beim Austausch der Liganden X in Komplexen $\text{X}-\text{Mn}(\text{CO})_5$. Die deutliche Abweichung zwischen den Phosphinkomplexen **3**, **5** und den Arsinkomplexen **4**, **6** ist daher nicht ungewöhnlich. Da **3–6** die ersten stabilen Vertreter von monomeren Phosphino- bzw. Arsino-pentacarbonylmetallverbindungen der 7. Nebengruppe sind, ist ein spektroskopischer Vergleich mit anderen $\text{X}-\text{Mn}(\text{CO})_5$ -Verbindungen angebracht. Bei diesen Komplexen liegt z. B. die $\text{A}_1(2)$ -Bande für $\text{X} = \text{Cl}$ ²²⁾ bei 2148, für $\text{X} = \text{SC}_6\text{F}_5$ ²⁴⁾ bei 2120, für **3a** ($\text{X} = \text{P}(\text{CH}_3)_2-\text{W}(\text{CO})_5$) bei 2094 und für $\text{X} = \text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ ²⁵⁾ bei 2089/cm. Die Phosphorverbindung **3a** ordnet sich damit zwanglos in die Reihe der Pentacarbonylmanganderivate aus der vierten bis siebenten Hauptgruppe des Periodensystems ein.

Von den Verbindungen **3a** und **5a** wurden Massenspektren aufgenommen (vgl. Tab. 6). Für **3a** wird dabei das Molekülion mit sehr geringer Intensität beobachtet. Damit ist zumindest für diese Verbindung die Konstitution und das Molekulargewicht bewiesen. Die sonstige Verwandtschaft aller hier beschriebenen Zweikernkomplexe läßt jedoch den Schluß zu, daß das Gleiche für **3–6** gilt. Bei **5a** entspricht das

Tab. 6. Massenspektren der Komplexe **3a** und **5a**
(70 eV, 40°C)

$(\text{CO})_5\text{W}-\text{P}(\text{CH}_3)_2-\text{Mn}(\text{CO})_5$ (3a)			$(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{P}(\text{CH}_3)_2-\text{Re}(\text{CO})_5$ (5a)		
Fragment	Masse ^{a)}	rel. Int.	Fragment	Masse ^{a)}	rel. Int.
W	186	3	Re	187	4
WP	217	4			
WPCH ₃	232	24			
WP(CH ₃) ₂	247	24			
WPMn	272	37	CrPRE	270	26
WPCH ₃ Mn	287	86	CrPCH ₃ Re	285	38
WP(CH ₃) ₂ Mn	302	100	CrP(CH ₃) ₂ Re	300	27
			CrP(CH ₃)Re(CO)	313	9
WP(CH ₃) ₂ Mn(CO)	330	34	CrP(CH ₃) ₂ Re(CO)	328	18
			CrP(CH ₃)Re(CO) ₂	341	4
WP(CH ₃) ₂ Mn(CO) ₂	358	74	CrP(CH ₃) ₂ Re(CO) ₂	356	24
WP(CH ₃) ₂ Mn(CO) ₃	386	77	CrP(CH ₃) ₂ Re(CO) ₃	384	45
WP(CH ₃) ₂ Mn(CO) ₄	414	100	CrP(CH ₃) ₂ Re(CO) ₄	412	100
WP(CH ₃) ₂ Mn(CO) ₅	442	22	CrP(CH ₃) ₂ Re(CO) ₅	440	15
WP(CH ₃) ₂ Mn(CO) ₆	470	15	CrP(CH ₃) ₂ Re(CO) ₆	468	20
WP(CH ₃) ₂ Mn(CO) ₇	498	11	CrP(CH ₃) ₂ Re(CO) ₇	496	8
WP(CH ₃) ₂ Mn(CO) ₈	526	34	CrP(CH ₃) ₂ Re(CO) ₈	524	1
WP(CH ₃) ₂ Mn(CO) ₉	554	84	CrP(CH ₃) ₂ Re(CO) ₉	552	5
WP(CH ₃) ₂ Mn(CO) ₁₀	582	0.1			

a) Bezogen auf die schwersten Isotope ¹⁸⁶W und ¹⁸⁷Re.

²²⁾ F. A. Cotton, Inorg. Chem. **3**, 702 (1964).

²³⁾ J. Dalton, I. Paul, J. G. Smith und F. G. A. Stone, J. chem. Soc. [London] A **1968**, 1195.

²⁴⁾ A. G. Osborne und F. G. A. Stone, J. chem. Soc. [London] A **1966**, 1143.

²⁵⁾ W. Jetz, P. B. Simons, J. A. J. Thompson und W. A. G. Graham, Inorg. Chem. **5**, 2217 (1966).

massenhöchste Fragment dem Verlust einer CO-Gruppe aus dem Molekülion, eine Beobachtung, die charakteristisch für die Massenspektren von Metallcarbonylen ist.

Die Fragmentierung von **3a** und **5a** im Massenspektrometer ist relativ eindeutig, und bis herab zu Massenzahlen von etwa 100 können alle Peaks zugeordnet werden. Das typische Isotopenmuster von Wolfram und Rhenium erleichtert dabei sehr die Identifizierung der Bruchstücke. Bei **3a** werden erst alle zehn, bei **5a** acht CO-Gruppen verloren, ehe die Abspaltung von CH₃-Gruppen einsetzt. Die beiden einfachsten Gerüst-Bruchstücke $M-P(CH_3)_2-M'^+$ und MPM'^+ treten in beiden Fällen recht intensiv auf, ein weiterer Nachweis für den Aufbau der Moleküle als verbrückte Zweikernkomplexe. Die große Intensität der Bruchstücke mit neun CO-Gruppen wurde von uns zunächst als Indiz für die Möglichkeit von Reaktion (2) (s. o.) gewertet. Die erfolglosen Versuche, Reaktion (2) präparativ zu verwirklichen, machen es jedoch auch unwahrscheinlich, daß im Massenspektrometer die erhoffte CO-verbrückte Spezies entstanden ist.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* durch eine Sachbeihilfe möglich gemacht. Weiter danken wir Herrn Prof. Dr. H. Nöth für großzügige Förderung sowie Herrn Dr. H. Bachhuber für die Aufnahme der Massenspektren.

Beschreibung der Versuche

Alle Versuche wurden unter nachgereinigtem Stickstoff ausgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren mit Stickstoff gesättigt und zur Trocknung über LiAlH₄ destilliert. Zur Aufnahme der ¹H-NMR-Spektren diente ein Varian A 60-, der IR-Spektren ein Beckman IR 10-, der Massenspektren ein Atlas CH4-Gerät.

Die *Ausgangsmaterialien* (CH₃)₂PCl⁽²⁶⁾ und (CH₃)₂AsCl⁽²⁷⁾ wurden nach Literaturvorschriften gewonnen. Die *Natriumpentacarbonylmetallate*⁽²⁸⁾ von Mn und Re wurden als klare Tetrahydrofuran-Lösungen eingesetzt.

Dimethylchlorphosphin-pentacarbonylchrom(0) (**1a**): 2.20 g (10 mMol) Cr(CO)₆ in 100 ccm Tetrahydrofuran wurden unter guter Innen- und Außenkühlung mit Wasser 6 Stdn. mit einem Quarz-Hochdruckbrenner, Typ Hanau Q 150, bestrahlt. Dann wurden 0.96 g (10 mMol) (CH₃)₂PCl unter Rühren zugegeben. Nach einer Stde. wurde zur Trockne eingedampft und zur Entfernung von überschüss. Cr(CO)₆ kurz am Hochvak. belassen. Der Rückstand wurde in 50 ccm Pentan aufgenommen, filtriert und das Filtrat auf 10 ccm eingeeengt. Es kristallisierten 1.56 g (54%) gelbliches **1a** vom Schmp. 38°. Die analytische Probe wurde i. Hochvak. bei 40° Badtemperatur sublimiert.

C₇H₆ClCrO₅P (288.5) Ber. C 29.14 H 2.10 Gef. C 29.02 H 2.16

Dimethylchlorphosphin-pentacarbonylmolybdän(0) (**1b**): Wie **1a** aus 2.64 g (10 mMol) Mo(CO)₆ und 0.96 g (10 mMol) (CH₃)₂PCl. Bei der Darstellung der Molybdänverbindungen ist es wichtig, daß während der Bestrahlung die Temperatur der Lösung unter +10° liegt. **1b**, schwach rosafarbene Kristalle, Schmp. 37°. Ausb. 0.87 g (26%), sublimiert bei 40–50° i. Hochvak.

C₇H₆ClMoO₅P (332.5) Ber. C 25.29 H 1.82 Gef. C 25.31 H 1.78

Dimethylchlorphosphin-pentacarbonylwolfram(0) (**1c**): Wie **1a** aus 3.52 g (10 mMol) W(CO)₆ und 0.96 g (10 mMol) (CH₃)₂PCl. Zur Entfernung von überschüss. W(CO)₆ wurde 2 Stdn.

²⁶⁾ H. E. Ulmer, L. C. D. Groeneweghe und L. Maier, J. inorg. nuclear Chem. **20**, 82 (1962).

²⁷⁾ G. P. van der Kelen, Bull. Soc. chim. belges **65**, 343 (1956), vgl. C. A. **51**, 13747 d (1957).

²⁸⁾ W. Hieber und G. Wagner, Z. Naturforsch. **13b**, 339 (1958).

bei 40° am Hochvak. belassen und dann wie oben aus Pentan umkristallisiert. Es resultierten 3.24 g (77%) farbloses **1c**, Schmp. 52°.

$C_7H_6ClO_5PW$ (420.5) Ber. C 19.99 H 1.44 Gef. C 19.92 H 1.42

Dimethylchlorarsin-pentacarbonylchrom(0) (**2a**)⁸⁾: Wie **1a** aus 2.20 g (10 mMol) $Cr(CO)_6$ und 1.41 g (10 mMol) $(CH_3)_2AsCl$. Aus der stark eingeeengten Pentanlösung kristallisierten 2.69 g (82%) gelbes **2a**, Schmp. 59°.

Dimethylchlorarsin-pentacarbonylmolybdän(0) (**2b**): Wie **1b** aus 2.64 g (10 mMol) $Mo(CO)_6$ und 1.41 g (10 mMol) $(CH_3)_2AsCl$. Aus Pentan kristallisierten 1.17 g (36%) etwas rotstichiges farbloses **2b**, Schmp. 54°.

$C_7H_6AsClMoO_5$ (376.4) Ber. C 22.33 H 1.61 Gef. C 22.68 H 1.30

Dimethylchlorarsin-pentacarbonylwolfram(0) (**2c**): Wie **1c** aus 3.52 g (10 mMol) $W(CO)_6$ und 1.41 g (10 mMol) $(CH_3)_2AsCl$. Aus der auf 10 ccm eingeeengten und abgekühlten Pentanlösung kristallisierten 3.44 g (74%) gelbliches **2c** vom Schmp. 73°.

$C_7H_6AsClO_5W$ (464.5) Ber. C 18.11 H 1.30 Gef. C 18.39 H 1.38

Hydrolyse von 1c: Zu einer Lösung von 390 mg (0.93 mMol) **1c** in 10 ccm 1,2-Dimethoxy-äthan wurde eine Lösung von 0.46 mMol Wasser in 3 ccm 1,2-Dimethoxy-äthan und dazu unter Rühren 202 mg (2.00 mMol) Triäthylamin gegeben. Von dem sofort gebildeten Niederschlag aus Triäthylamin-hydrochlorid wurde abfiltriert und eingedampft. Umkristallisation aus heißem n-Heptan ergab 150 mg (41%) *Bis(pentacarbonylwolfram-dimethylphosphin)-oxid*, $(CO)_5W \cdot P(CH_3)_2 \cdots O \cdots P(CH_3)_2 \cdot W(CO)_5$, vom Schmp. 85°.

$C_{14}H_{12}O_{11}P_2W_2$ (785.9) Ber. C 21.40 H 1.54 W 46.79

Gef. C 21.38 H 1.55 W 46.14 Mol.-Gew. 768 (massenspektrometr.)

(Pentacarbonylmangandimethylphosphid)-pentacarbonylwolfram(0) (**3a**): 0.84 g (2.0 mMol) **1c** in 5 ccm Tetrahydrofuran und 10 ccm einer 0.2 m Lösung von $NaMn(CO)_5$ in Tetrahydrofuran wurden 12 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels zeigte ein NMR-Spektrum nur unverändertes **1c**. Es wurden 10 ccm 1,2-Dimethoxy-äthan zugegeben und 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Dann wurde das Lösungsmittel abgezogen, mit 20 ccm n-Heptan versetzt, heiß filtriert und auf ca. 10 ccm eingeeengt. Beim Abkühlen auf 0° kristallisierten 0.18 g (15%) rotes **3a**, das sich im Schmelzpunktsröhrchen oberhalb von 92° zersetzt.

$C_{12}H_6MnO_{10}PW$ (579.9) Ber. C 24.85 H 1.04

Gef. C 23.93 H 0.98 Mol.-Gew. 580 (massenspektrometr.)

Da die Substanz nur schlechte Analysenwerte (insbesondere für Wolfram) ergab, wurde sie massenspektrometrisch charakterisiert.

(Pentacarbonylmangandimethylarsenid)-pentacarbonylchrom(0) (**4a**): 0.89 g (2.7 mMol) **2a** und 8.5 ccm (2.7 mMol) einer 0.32 m Lösung von $NaMn(CO)_5$ in Tetrahydrofuran wurden bei Raumtemp. 2 Stdn. gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde in 25 ccm Benzol aufgenommen, heiß filtriert und auf 10 ccm eingeeengt. Beim langsamen Abkühlen kristallisierten 0.85 g (65%) **4a** in orangefarbenen Blättchen vom Schmp. 118° (Zers.).

$C_{12}H_6AsCrMnO_{10}$ (492.0) Ber. C 29.29 H 1.23 Cr 10.57 Mn 11.17

Gef. C 29.02 H 1.47 Cr 10.30 Mn 11.70

(Pentacarbonylmangandimethylarsenid)-pentacarbonylmolybdän(0) (**4b**): Wie **4a** aus 0.75 g (2.0 mMol) **2b** und 10 ccm einer 2.0 m Lösung von $NaMn(CO)_5$. Aus der auf 5 ccm eingeeengten Benzollösung kristallisierten 0.39 g (46%) orangegelbes **4b** vom Schmp. 112° (Zers.).

$C_{12}H_6AsMnMoO_{10}$ (536.0) Ber. C 26.34 H 1.13 Mn 10.25 Gef. C 27.34 H 1.30 Mn 10.37

(*Pentacarbonylmangandimethylarsenid*)-*pentacarbonylwolfram(0)* (**4c**): Wie **4a** aus 0.41 g (0.88 mMol) **2c** und 3.3 ccm einer 2.0 *m NaMn(CO)₅*-Lösung. Aus der auf 5 ccm eingeeengten Benzollösung kristallisierten 0.28 g (31 %) ockerfarbenes **4c** vom Schmp. 127° (Zers.).

$C_{12}H_6AsMnO_{10}W$ (623.9) Ber. C 23.10 H 0.97 Mn 8.81 W 29.45
Gef. C 23.06 H 1.11 Mn 8.23 W 29.58

(*Pentacarbonylrheniumdimethylphosphid*)-*pentacarbonylchrom(0)* (**5a**): 0.29 g (1.0 mMol) **1a** in 4 ccm Tetrahydrofuran und 10 ccm einer 0.1 *m NaRe(CO)₅*-Lösung in Tetrahydrofuran wurden 12 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde in 20 ccm Benzol aufgenommen, warm filtriert und auf 5 ccm eingeeengt. Langsam kristallisierten 0.13 g (22 %) hellgelbe Nadeln von **5a**, die sich in Schmelzpunktsröhrchen ab 92° zersetzen.

$C_{12}H_6CrO_{10}PRe$ (579.4) Ber. C 24.88 H 1.04 Cr 8.98
Gef. C 23.44 H 1.00 Cr 8.45
Mol.-Gew. 552 + 28 (massenspektrometr.)

Auch bei dieser Verbindung war der schlechte C-Analysenwert der Grund, sie für das Massenspektrum auszuwählen.

(*Pentacarbonylrheniumdimethylphosphid*)-*pentacarbonylwolfram(0)* (**5b**): Wie **5a** aus 0.42 g (1.0 mMol) **1c** und 10 ccm einer 0.1 *m NaRe(CO)₅*-Lösung. 0.22 g (31 %) **5b** fallen in orangefelben Kristallen an, die sich ab 94° zersetzen, ohne zu schmelzen.

$C_{12}H_6O_{10}PReW$ (711.2) Ber. C 20.27 H 0.85 W 25.85 Gef. C 19.50 H 0.96 W 25.55

(*Pentacarbonylrheniumdimethylarsenid*)-*pentacarbonylchrom(0)* (**6a**): 0.17 g (0.5 mMol) **2a** in 5 ccm Tetrahydrofuran und 10 ccm einer 0.05 *m* Lösung von *NaRe(CO)₅* in Tetrahydrofuran wurden kurz zusammen gerührt, dann vom Lösungsmittel befreit, in 20 ccm Benzol aufgenommen, heiß filtriert und auf 5 ccm eingeeengt. 0.22 g (70 %) **6a** fielen als gelbes Kristallpulver vom Schmp. 113° (Zers.) aus.

$C_{12}H_6AsCrO_{10}Re$ (623.3) Ber. C 23.12 H 0.97 Cr 8.34 Gef. C 24.47 H 1.40 Cr 8.84

(*Pentacarbonylrheniumdimethylarsenid*)-*pentacarbonylmolybdän(0)* (**6b**): Analog wie bei **6a** entstanden aus 0.38 g (1.0 mMol) **2b** und 10 ccm einer 0.1 *m NaRe(CO)₅*-Lösung in Tetrahydrofuran 0.53 g (79 %) **6b** als hellgelbes Kristallpulver vom Schmp. 116° (Zers.).

$C_{12}H_6AsMoO_{10}Re$ (667.2) Ber. C 21.60 H 0.91 Mo 14.38 Gef. C 21.05 H 0.82 Mo 13.43

(*Pentacarbonylrheniumdimethylarsenid*)-*pentacarbonylwolfram(0)* (**6c**): Analog zu **6a** entstanden aus 0.23 g (0.5 mMol) **2c** und 10 ccm einer 0.05 *m NaRe(CO)₅*-Lösung in Tetrahydrofuran 0.27 g (71 %) **6c** als ockerfarbiges Kristallpulver vom Schmp. 126° (Zers.).

$C_{12}H_6AsO_{10}ReW$ (755.1) Ber. C 19.09 H 0.80 W 24.35 Gef. C 19.23 H 0.91 W 24.30

Thermolyse von 4a: 60 mg **4a** wurden in 5 ccm Xylol unter Rückfluß gekocht. Nach 24 Stdn. zeigte ein IR-Spektrum der Lösung kein Ausgangsmaterial mehr. Aus der trüben Lösung kristallisierte beim Abkühlen rohes gelbes [(*CO*)₄*Mn*—*As(CH*₃)₂]₂. Schmp. 212° (Zers.), das durch IR-spektroskopischen Vergleich mit dem von *Hayter*²⁹⁾ gewonnenen Produkt identifiziert wurde. Das IR-Spektrum der Lösung zeigte neben schwachen Banden nur die intensive Bande des *Chromhexacarbonyls*.

Photolyse von 4a: 120 mg **4a** in 75 ccm Cyclohexan wurden 1 Stde. bestrahlt. Dabei schied sich ein orangegelbes Pulver ab, das wiederum IR-spektroskopisch als [(*CO*)₄*Mn*—*As(CH*₃)₂]₂ erkannt wurde. In Lösung verblieb nur *Cr(CO)*₆.

²⁹⁾ R. G. Hayter, J. Amer. chem. Soc. **86**, 823 (1964).