

[12] Durch direkte Komplexbildung des *O*-Methyliminoesters von (4) dargestellt [10].

[13] Vgl. z.B. D. P. Graddon: An Introduction to Coordination Chemistry. Pergamon Press, London 1961, S. 29 ff.

[14] IR: Relative Intensitäten s = stark, m = mittel, w = schwach; NMR:  $\delta$ -Werte, bezogen auf  $\delta_{TMS} = 0$ . Die Komplexe (5)–(9) gaben korrekte Analysenwerte.

[15]  $F_p > 250^\circ\text{C}$ ; die UV-, IR- und NMR-spektroskopischen Daten entsprechen denen des Perchlorats.

[16] Bemerkenswerterweise sind die Signale nicht nach tieferem Feld verschoben.

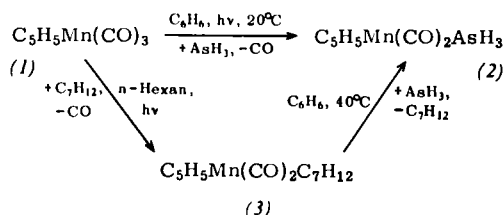
[17] In einer Arbeit von J. A. Hill, J. M. Pratt u. R. J. P. Williams, J. theoret. Biol. 3, 423 (1962), ist die Bezeichnung „Corphyrine“ für Vitamin B<sub>12</sub> und seine Derivate verwendet worden; für diese Verbindungen hat sich jedoch die Auffassung als Derivate des Corrins fest eingebürgert.

## Arsindicarbonylcyclopentadienylmangan(I)

Von E. O. Fischer, W. Bathelt, M. Herberhold und J. Müller[\*]

Nachdem wir vor kurzem über erste stabile Übergangsmetallkomplexe mit  $\text{PH}_3$  [1, 2] berichtet hatten, gelang uns nun auch die Darstellung eines ersten solchen mit  $\text{AsH}_3$ .

Arsindicarbonylcyclopentadienylmangan(I) (2) entsteht bei UV-Bestrahlung einer benzolischen Lösung von  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$  (1) in  $\text{AsH}_3$ -Atmosphäre, jedoch macht die Abtrennung des flüchtigen, labilen (2) vom wesentlich stabileren Ausgangsmaterial Schwierigkeiten. Frei von (1) läßt sich (2) durch Ligandenaustausch erhalten, wenn eine Lösung des  $\pi$ -Cycloheptenkomplexes  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{C}_7\text{H}_{12}$  (3) [3, 4] in Benzol bei  $40^\circ\text{C}$  in  $\text{AsH}_3$ -Atmosphäre gerührt wird.



Der gelbe, luft- und lichtempfindliche, sublimierbare Arsinkomplex (2) ist aufgrund der Darstellungsweise, der analytischen Daten wie der spektroskopischen Befunde als Substitutionsprodukt von (1) des bekannten Typs  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{L}$  aufzufassen.

Im IR-Spektrum von (2) (KBr-Preßling) erscheint  $\nu_{\text{AsH}}$  des  $\text{AsH}_3$ -Liganden bei  $2150 (\text{m}) \text{ cm}^{-1}$ . Eine der beiden zu erwartenden  $\delta_{\text{AsH}}$ -Banden liegt bei  $911 (\text{st}) \text{ cm}^{-1}$ , die zweite dürfte mit Sicherheit zufolge den Intensitätsverhältnissen in der bei  $1003 (\text{st}) \text{ cm}^{-1}$  liegenden Absorption mit enthalten sein. Alle drei Banden sind gegenüber den entsprechenden des gasförmigen  $\text{AsH}_3$  [5] bei  $2122$ ,  $1005$  und  $906 \text{ cm}^{-1}$  fast unverändert, was die nur schwache Komplexbildung des Arsins beweist. Bei dieser selbst kommt nach unserer Auffassung der ( $\text{Mn} \rightarrow \text{As}$ )- $d_{\pi}$ - $d_{\pi}$ -Rückbindung entscheidende Bedeutung zu. Charakteristische Banden des symmetrisierten,  $\pi$ -gebundenen  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Ringes liegen bei  $2919 (\text{s})$ ,  $1422 (\text{s})$ ,  $1112 (\text{s})$ ,  $1003 (\text{st})$  sowie bei  $839/823 (\text{m}) \text{ cm}^{-1}$ . Entsprechend der lokalen Symmetrie  $\text{C}_{2v}$  treten in Benzol zwei gleich intensive  $\nu_{\text{CO}}$ -Schwingungen bei  $1937 (\text{sst})$  und  $1874 (\text{sst}) \text{ cm}^{-1}$  auf. Vergleichsweise liegen sie bei  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  in Benzol bei  $1940$  und  $1869 \text{ cm}^{-1}$  [6]. Dies spricht dafür, daß die aus  $\sigma$ -Donor- und  $\pi$ -Acceptoranteil resultierende effektive Ladungsübertragung von  $\text{AsH}_3$ - und  $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ -Ligand etwa gleich groß sein dürfte.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von (2) in  $\text{CDCl}_3$  zeigt zwei Singulets der relativen Intensität 5:3 bei  $\tau_{\text{C}_5\text{H}_5} = 5,46$  und  $\tau_{\text{AsH}_3} = 6,87$ . Beide Signale sind gegenüber den Ausgangsverbindungen  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$  ( $\tau_{\text{C}_5\text{H}_5} = 5,16$ ;  $\text{CDCl}_3$ ) und  $\text{AsH}_3$  ( $\tau_{\text{AsH}_3} = 8,45$ ;  $\text{CDCl}_3$ ) deutlich verschoben.

Das unabhängig die Zusammensetzung von (2) sichernde Massenspektrum ( $50 \text{ eV}$ ) zeigt das Molekülion bei  $m/e = 254$  (relative Intensität (%)  $I_{\text{rel.}} = 26$ ). Die Fragmentierung des Molekülions wird entweder durch die teils stufenweise, teils simultane Abspaltung der beiden  $\text{CO}$ -Liganden, begleitet vom Verlust von H-Atomen, eingeleitet (Ion,  $I_{\text{rel.}}$ :  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})\text{AsH}_3^+$ , 0,2;  $\text{C}_5\text{H}_5\text{MnAsH}_3^+$ , 20;  $\text{C}_5\text{H}_5\text{MnAsH}_2^+$ , 7,9;  $\text{C}_5\text{H}_5\text{MnAsH}^+$ , 1,7;  $\text{C}_5\text{H}_5\text{MnAs}^+$ , 2,6), oder sie besteht primär in der Eliminierung des Arsins ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2^+$ , 2,1;  $\text{C}_5\text{H}_5\text{MnCO}^+$ , 6,8). Beide Liganden dürften somit im Molekülion vergleichbar fest gebunden sein. Die Basis Spitze wird, wie allgemein in den Massenspektren von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{L}$ -Komplexen beobachtet [7], durch das Ion  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}^+$  ( $I_{\text{rel.}} = 100$ ) gebildet. Weiterhin treten folgende Bruchstückionen ( $I_{\text{rel.}}$ ) auf:  $\text{MnAsH}_2^+$  (5,8),  $\text{MnAsM}^+$  (7,7);  $\text{MnAs}^+$  (5,9),  $\text{MnC}_3\text{H}_2^+$  (2,6),  $\text{MnC}_2\text{H}^+$  (2,4),  $\text{MnH}^+$  (2,6);  $\text{Mn}^+$  (60).

Das massenspektroskopisch ermittelte Ionisierungspotential von (2) beträgt  $7.16 \pm 0.1 \text{ eV}$ ; es fällt damit in den Bereich der Ionisierungsenergien von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{L}$ -Komplexen mit  $\text{L} =$  cyclisches Olefin,  $\text{CNC}_6\text{H}_{11}$  oder  $\text{SO}(\text{CH}_3)_2$  (ca.  $7,00$  bis  $7,30 \text{ eV}$ ) [7].

### Darstellung von (2):

Alle Operationen müssen unter Schutzgas und im Abzug ausgeführt werden.  $\text{AsH}_3$  ist extrem giftig, und auch (2) ruft schon bei geringer Konzentration seiner Dämpfe in der Luft Kopfschmerzen und Übelkeit hervor.

$1,2 \text{ g}$  ( $4,4 \text{ mmol}$ ) (3) werden in einem  $500\text{-ml}$ -Kolben, der mit 3 Hahnansätzen versehen ist, in  $50 \text{ ml}$  Benzol gelöst. Der eine Hahnansatz ist über einen Dreieckshahn mit einem Unterdruck- und einem Überdruckmanometer, der zweite mit einer Kühlfalle verbunden, die mit flüssigem  $\text{N}_2$  einkondensiertes  $\text{AsH}_3$  enthält. Unter guter Kühlung des Reaktionskolbens ( $-40^\circ\text{C}$ ) und der Kühlfalle ( $-196^\circ\text{C}$ , fl.  $\text{N}_2$ ) wird das System mit einer Wasserstrahlpumpe evakuiert und dann abgeschlossen. Anschließend entfernt man die Kühlung von Kolben und Falle. Wenn die benzolische Lösung mit  $\text{AsH}_3$  gesättigt ist, läßt man den Druck auf  $10\text{--}30$  Torr ansteigen. Die Reaktionsmischung wird unter kräftigem magnetischem Rühren 3 Std. auf  $40^\circ\text{C}$  erwärmt, dabei verfärbt sich die ursprünglich gelbbraune Lösung nach braunrot. Man verdrängt dann das gesamte Gas im Kolben durch  $\text{N}_2$  und zieht das Lösungsmittel im Hochvakuum restlos ab. Der Rückstand wird bei  $30\text{--}40^\circ\text{C}$  im Hochvakuum an einen Kühlfinger (Methanol/Trockeneis) sublimiert. Nach einer weiteren Sublimation bei  $15^\circ\text{C}$  erhält man in der ersten Fraktion gelbe Kristalle, die sich bei  $39^\circ\text{C}$  unter Dunkelfärbung zu verändern beginnen und bei  $41^\circ\text{C}$  schmelzen (Ausbeute ca.  $1,5\%$ ). (2) ist in Benzol mit gelbroter Farbe, in Hexan mit gelber Farbe gut löslich; in Hexan zersetzt sich der Komplex innerhalb weniger Minuten vollständig, während Benzol offenbar stabilisierend wirkt. (2) ist lichtempfindlich und bei Raumtemperatur nur wenige Stunden haltbar, es läßt sich jedoch bei  $-40^\circ\text{C}$  einige Tage aufbewahren.

Eingegangen am 24. Juni 1968 [Z 809]

[\*] Prof. Dr. E. O. Fischer, Dipl.-Chem. W. Bathelt, Dr. M. Herberhold und Dr. J. Müller  
Anorganisch-Chemisches Laboratorium  
der Technischen Hochschule  
8 München 2, Arcisstraße 21

[1] E. O. Fischer, E. Louis u. R. J. J. Schneider, Angew. Chem. 80, 122 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 136 (1968).

[2] Nach einer persönlichen Mitteilung von E. L. Muetterties (27. Mai 1968) wurden unabhängig bei E. I. du Pont de Nemours ebenfalls Übergangsmetall-Phosphin-Komplexe synthetisiert; J. Amer. chem. Soc., im Druck.

[3] E. O. Fischer u. M. Herberhold, Experientia, Suppl. 9, 259 (1964).

[4] R. J. Angelici u. W. Loewen, Inorg. Chem. 6, 682 (1962).

[5] E. Lee u. C. K. Wu, Trans. Faraday Soc. 35, 1366 (1939).

[6] W. Ströhmeyer, J. F. Guttenberger u. H. Hellmann, Z. Naturforsch. 19b, 353 (1964).

[7] J. Müller u. M. Herberhold, J. organometallic Chem., im Druck.