

Ernst Otto Fischer, Werner Bathelt und Jörn Müller

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

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Universität München

(Eingegangen am 11. Dezember 1970)



Über Darstellung, IR- und  $^1\text{H-NMR}$ - sowie Massenspektren der diamagnetischen, sublimierbaren, labilen, gelben Stibin-pentacarbonyl-Komplexe  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SbH}_3$ ,  $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{SbH}_3$  und  $\text{W}(\text{CO})_5\text{SbH}_3$  wird berichtet. Die Eigenschaften von  $\text{SbH}_3$  als Komplexligand werden anhand der  $\nu_{\text{CO}}$ -Kraftkonstanten und relativen Ionenintensitäten diskutiert und mit denen von  $\text{AX}_3$  ( $\text{A} = \text{N, P, As}; \text{X} = \text{H, C}_6\text{H}_5$ ) verglichen.

### Stibine 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, labile, yellow stibine pentacarbonyl complexes  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SbH}_3$ ,  $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{SbH}_3$ , and  $\text{W}(\text{CO})_5\text{SbH}_3$  are reported. Properties of  $\text{SbH}_3$  as complex ligand are discussed by means of the CO force constants and relative abundance of ions and compared with those of  $\text{AX}_3$  ( $\text{A} = \text{N, P, As}; \text{X} = \text{H, C}_6\text{H}_5$ ).

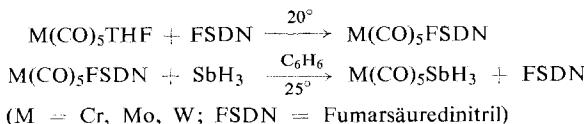


Vor kurzem haben wir über die Arsin-pentacarbonyl-Komplexe der Elemente der sechsten Nebengruppe berichtet<sup>1)</sup>. Dabei erwähnten wir bereits die Isolierung und den massenspektroskopischen Nachweis von  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SbH}_3$ , dem ersten Vertreter einer Verbindungsklasse mit Antimonwasserstoff als Komplexligand in Übergangsmetallverbindungen. Nachfolgend sei nun ausführlicher über die Darstellung und Eigenschaften derartiger  $\text{M}(\text{CO})_5\text{SbH}_3$ -Komplexe ( $\text{M} = \text{Cr, Mo, W}$ ) berichtet. Diese eröffneten zugleich die Möglichkeit zu einer vergleichenden Untersuchung der Ligandenfunktionen der Wasserstoffverbindungen der fünften Hauptgruppe  $\text{NH}_3$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{AsH}_3$  und  $\text{SbH}_3$  in Übergangsmetallcarbonylkomplexen des Typs  $\text{M}(\text{CO})_5\text{L}$ .

### Präparatives Verfahren

Wie schon beim Arsenwasserstoff,  $\text{AsH}_3$ , war auch beim Antimonwasserstoff,  $\text{SbH}_3$ , die Einführung in Übergangsmetallcarbonylkomplexe auf photochemischem Wege nicht mehr möglich. Das freie Hydrid wie seine Komplexe sind gegen Lichteinfluß sehr empfindlich. Die Synthese der gegenüber den  $\text{AsH}_3$ -Komplexen noch wesentlich unbeständigeren Stibin-pentacarbonyl-Komplexe gelang wie bei jenen jedoch wieder über die Fumarsäuredinitril-pentacarbonyl-metall-Komplexe des Chroms, Molybdäns und Wolframs durch schonende Ligandaustauschreaktion in Benzol.

<sup>1)</sup> E. O. Fischer, W. Bathelt und J. Müller, Chem. Ber. 103, 1815 (1970).



Die abschließende Feinreinigung erfolgte durch Sublimation bei Raumtemperatur.

Diese Reaktion erwies sich inzwischen als allgemein anwendbar um die Wasserstoffverbindungen der 5. Hauptgruppe in die Metallhexacarbonyle einzuführen. Bei den Phosphinkomplexen bietet sie gegenüber der photochemischen Methode den Vorteil einer wesentlich besseren Ausbeute. Analog reagiert auch Ammoniak, jedoch müssen hier die nicht mehr flüchtigen Ammoniak-Komplexe durch Umkristallisation gereinigt werden.

### Eigenschaften

Die Stibin-Komplexe sind an der Luft und bei Raumtemperatur sehr unbeständige, bei  $-30^\circ$  beschränkt haltbare, leicht flüchtige, diamagnetische Verbindungen. Sie lösen sich in gebräuchlichen organischen Solventien mit gelber Farbe gut, jedoch tritt dabei bereits nach wenigen Minuten Zersetzung unter Schwarzfärbung ein; nur Aromaten wie Benzol wirken etwas stabilisierend. Im festen Zustand sind die Verbindungen gelb, wobei sich die Farbe vom Chrom zum Wolfram hin, ähnlich wie bei den beständigeren Phosphin-<sup>2-4)</sup> und Arsinkomplexen<sup>1)</sup>, aufhellt.

In Wasser und  $2n$  Mineralsäuren sind die Stibinkomplexe, wie die Arsinkomplexe, unlöslich; im Gegensatz zu den Phosphin-pentacarbonyl-metall(0)-Verbindungen lassen sich jedoch die Stibinkomplexe, wie übrigens auch die Arsinkomplexe, in  $2n$  NaOH leicht mit gelber Farbe in Lösung bringen und bei nachfolgender Neutralisation wieder ausfällen. Bei anschließender Extraktion mit Hexan kann man neben Zersetzungsprodukt auch unveränderten Komplex zurückgewinnen.

Tab. 1 unterrichtet über einige Eigenschaften.

Tab. 1. Eigenschaften von  $\text{M}(\text{CO})_5\text{SbH}_3$ -Komplexen ( $\text{M} = \text{Cr, Mo, W}$ )

Komplex	Farbe	Schmp.
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SbH}_3$	orangegegelb	$44^\circ$ (Zers.)
$\text{Mo}(\text{CO})_5\text{SbH}_3$	hellgelb	$52-53^\circ$ (Zers.)
$\text{W}(\text{CO})_5\text{SbH}_3$	hellgelb	$72-74^\circ$ (Zers.)

Die Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte von  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NH}_3$  ( $150^\circ$ )<sup>5)</sup>,  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{PH}_3$  ( $116^\circ$ ) und  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{AsH}_3$  ( $69-70^\circ$ ) liegen gegenüber  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SbH}_3$  ausnahmslos höher. Die analogen Komplexe des Molybdäns [ $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{NH}_3$  ( $123^\circ$ )<sup>6)</sup>,  $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{PH}_3$  ( $112^\circ$ ) und  $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{AsH}_3$  ( $71-72^\circ$ )] und Wolframs [ $\text{W}(\text{CO})_5\text{NH}_3$  ( $150^\circ$ )<sup>5)</sup>,  $\text{W}(\text{CO})_5\text{PH}_3$  ( $120^\circ$ ) und  $\text{W}(\text{CO})_5\text{AsH}_3$  ( $104^\circ$ )] zeigen dasselbe Verhalten im Vergleich

<sup>2)</sup> E. O. Fischer, E. Louis und R. J. J. Schneider, Angew. Chem. **80**, 122 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 136 (1968).

<sup>3)</sup> E. O. Fischer, E. Louis, W. Bathelt und J. Müller, Chem. Ber. **102**, 2547 (1969).

<sup>4)</sup> E. O. Fischer, E. Louis und W. Bathelt, J. organomet. Chem. **20**, 147 (1969).

<sup>5)</sup> W. Strohmeier, J. F. Guttenberger, H. Blumenthal und G. Albert, Chem. Ber. **99**, 3419 (1966).

<sup>6)</sup> Eigene Untersuchungen.

zu  $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{SbH}_3$  bzw.  $\text{W}(\text{CO})_5\text{SbH}_3$ . Damit ergibt sich in der thermischen Stabilität von  $\text{M}(\text{CO})_5\text{L}$ -Komplexen ( $\text{L} = \text{NH}_3, \text{PH}_3, \text{AsH}_3, \text{SbH}_3$ ;  $\text{M} = \text{Cr, Mo, W}$ ) generell folgende Abstufung:



## Spektroskopische Untersuchungen

### IR-Spektren

In Tab. 2 sind die IR-Daten der neuen  $\text{SbH}_3$ -Komplexe den jeweiligen  $\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ -Analoga sowie im Falle des Chroms auch den entsprechenden  $\text{NH}_3$ -,  $\text{PH}_3$ -,  $\text{AsH}_3$ -,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ - wie  $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ -Verbindungen gegenübergestellt.

Tab. 2. IR-Absorptionen in  $\text{cm}^{-1}$  von  $\text{M}(\text{CO})_5\text{AX}_3$ -Komplexen  
( $\text{M} = \text{Cr, Mo, W}; \text{A} = \text{N, P, As, Sb}; \text{X} = \text{H, C}_6\text{H}_5$ )

Verbindung	$\text{A}_1^{(1)}$	$\text{B}_1$	$\nu_{\text{CO}}$	$\text{E}$	$\text{A}_1^{(2)}$	$\delta_{\text{SbH}_3}$
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NH}_3^{\text{a})}$	2061(w)	1973(w)	1921(vs)	1879(s)		
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{PH}_3^{\text{b})}$	2075(m)	1982(sh)	1953(vs)	1953(vs)		
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3^{\text{b,7})}$	2066(m)	1982(vw)	1943(vs)	1943(vs)		
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{AsH}_3^{\text{b})}$	2072(s)	1982(vw)	1951(vs)	1951(vs)		
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3^{\text{c,8})}$	2066(m)	1988(sh)	1942(vs)	1942(vs)		
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SbH}_3^{\text{b})}$	2072(s)	1986(w)	1956(vs)	1956(vs)	772 <sup>d)</sup>	
$\text{Mo}(\text{CO})_5\text{SbH}_3^{\text{b})}$	2080(s)	1988(w)	1943(vs)	1943(vs)	775 <sup>d)</sup>	
$\text{W}(\text{CO})_5\text{SbH}_3^{\text{b})}$	2079(s)	1982(w)	1953(vs)	1953(vs)	772 <sup>d)</sup>	
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3^{\text{c,8})}$	2065(m)	1988(sh)	1943(vs)	1943(vs)		
$\text{Mo}(\text{CO})_5\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3^{\text{c,8})}$	2073		1954	1954		
$\text{W}(\text{CO})_5\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3^{\text{c,8})}$	2070(m)		1939(vs)	1939(vs)		
$\text{W}(\text{CO})_5\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3^{\text{b})}$	2070(m)		1943(vs)	1943(vs)		

Perkin-Elmer-Infrarot-Spektralphotometer Modell 21: a) Messung in Tetrahydrofuran, b)  $\nu_{\text{CO}}$ -Bereich in n-Hexan, LiF-Optik, c) Messung in  $\text{CCl}_4$ , d) fest in KBr.

Die im gasförmigen Antimonwasserstoff bei  $831/782/\text{cm}^{-1}$ <sup>9)</sup> auftretende Deformationsschwingung ist in den Komplexen bei ca.  $772/\text{cm}$  zu beobachten. Dagegen ist die Sb—H-Streckschwingung, im  $\text{SbH}_3$ <sub>gasf.</sub> bei  $1891/1894/\text{cm}$ , in den Verbindungen nicht aufzufinden. Sie liegt wahrscheinlich unter den in diesem Bereich auftretenden  $\nu_{\text{CO}}$ -Absorptionen.

Aus den IR-Spektren der Pentacarbonyl-Komplexe ist ersichtlich, daß die Verzerrung der pseudooktaedrischen Struktur relativ gering ist, so daß für die  $\text{M}(\text{CO})_5$ -Gruppe  $\text{C}_{4v}$ -Symmetrie angenommen werden darf. Für diese Symmetriegruppe erhält man die CO-Kraftkonstanten nach der Cotton-Kraihanzel-Näherung<sup>7)</sup>.

Für die Berechnung wurden die  $\text{B}_1$ -Schwingungen nicht verwendet, da eine Voraussetzung einer  $\text{B}_1$ -Bande durch Spuren von zurückgebildetem Hexacarbonyl nicht auszuschließen ist.

<sup>7)</sup> F. A. Cotton und C. S. Kraihanzel, J. Amer. chem. Soc. **84**, 4432 (1962).

<sup>8)</sup> T. A. Magee, C. N. Matthews, T. S. Wang und J. H. Wotiz, J. Amer. chem. Soc. **83**, 3200 (1961).

<sup>9)</sup> W. H. Haynie und H. H. Nielsen, J. chem. Physics **21**, 1839 (1966).

Tab. 3. Kraftkonstanten (in mdyn/Å) für Cr(CO)<sub>5</sub>AX<sub>3</sub>-Komplexe  
(A = N, P, As, Sb; X = H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)

Verbindung	<i>k</i> <sub>1</sub>	<i>k</i> <sub>2</sub>	<i>k</i> <sub>i</sub>
Cr(CO) <sub>5</sub> NH <sub>3</sub>	14.43	15.59	0.35
Cr(CO) <sub>5</sub> PH <sub>3</sub>	15.60	16.00	0.30
Cr(CO) <sub>5</sub> P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> <sup>7)</sup>	15.50	15.88	0.33
Cr(CO) <sub>5</sub> AsH <sub>3</sub>	15.57	15.96	0.30
Cr(CO) <sub>5</sub> As(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	15.43	15.83	0.30
Cr(CO) <sub>5</sub> SbH <sub>3</sub>	15.64	16.02	0.28
Cr(CO) <sub>5</sub> Sb(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	15.44	15.84	0.30

*k*<sub>1</sub> = Valenzkraftkonstante der *trans*-CO-Gruppe, *k*<sub>2</sub> = Valenzkraftkonstante der *cis*-CO-Gruppen,  
*k*<sub>i</sub> = 1/2*k*<sub>trans</sub>(CO<sup>e</sup>CO<sup>a</sup>) = *k*<sub>cis</sub>(CO<sup>e</sup>CO<sup>e</sup>) = *k*<sub>cis</sub>(CO<sup>e</sup>CO<sup>a</sup>).

Die  $\nu_{CO}$ -Absorptionen bzw. die CO-Kraftkonstanten in substituierten Übergangsmetallcarbonyl-Komplexen bilden ein Maß für das  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Akzeptor-Verhältnis eines Liganden. Bei einem Vergleich der Absorptionen bzw. der Kraftkonstanten *k*<sub>1</sub> und *k*<sub>2</sub> ist zunächst das gegenüber CO [Cr(CO)<sub>6</sub>: *k* = 16.49, *k*<sub>i</sub> = 0.22<sup>7)</sup>] erheblich geringere Akzeptorvermögen von SbH<sub>3</sub> als Ligand zu erkennen. Die NH<sub>3</sub>-Komplexe zeigen erwartungsgemäß als reine Donorkomplexe die niedrigsten *k*<sub>1</sub>- und *k*<sub>2</sub>-Werte. Man erkennt weiterhin, daß die unsubstituierten Phosphine, Arsine und Stibine gegenüber den Triphenylderivaten deutlich schwächer zur Ladungsübertragung befähigt sind. Der stärkere  $\pi$ -Akzeptorcharakter der AH<sub>3</sub>-Verbindungen (A = P, As, Sb) dürfte dabei die Hauptrolle spielen. Wie früher bereits ausgeführt<sup>1)</sup>, scheint in den untersuchten neuen Komplexen der AsH<sub>3</sub>-Ligand, verglichen mit PH<sub>3</sub>, in geringem Maße stärker zur Ladungsübertragung befähigt zu sein. Dagegen ist aus den IR-Daten dieser Arbeit nun zu folgern, daß SbH<sub>3</sub> gegenüber PH<sub>3</sub> ein verminderter Ladungsübertragungsvermögen aufweist. Insgesamt sind die Unterschiede der Donor-Akzeptor-Eigenschaften von PH<sub>3</sub>, AsH<sub>3</sub> und SbH<sub>3</sub> jedoch nur gering.

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

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der M(CO)<sub>5</sub>SbH<sub>3</sub>-Komplexe zeigen nur ein einziges Signal, das gegenüber dem von freiem SbH<sub>3</sub> nicht mehr verschoben ist; dies erscheint plausibel unter der Annahme, daß die Abschirmung der Protonen wegen der Größe des Antimons von der Komplexbildung kaum mehr beeinflußt wird.

Tab. 4. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von SbH<sub>3</sub> und M(CO)<sub>5</sub>SbH<sub>3</sub>-Komplexen  
(M = Cr, Mo, W) in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> ( $\tau$ -Werte, TMS interner Standard)

Verbindung	$\tau$ -Wert	Verbindung	$\tau$ -Wert
SbH <sub>3</sub>	8.95	Mo(CO) <sub>5</sub> SbH <sub>3</sub>	9.05
Cr(CO) <sub>5</sub> SbH <sub>3</sub>	8.92	W(CO) <sub>5</sub> SbH <sub>3</sub>	9.02

### Massenspektren

Die Massenspektren der Pentacarbonyl-metall(0)-stibin-Komplexe sind in Tab. 5 zusammengefaßt. Die angegebenen Intensitäten der (CO)<sub>x</sub>M<sup>+</sup>-Ionen sind in Bezug auf Beimengungen von Hexacarbonyl in den Proben korrigiert.

Tab. 5. Massenspektren der Pentacarbonyl-metall(0)-stibin-Komplexe (Atlas-CH4; Ionenquelle TO4; Direkteinlaßsystem; 50 eV)\*)

Ion	Relative Intensität für M =		
	Cr	Mo	W
M <sup>+</sup>	3.8	12.3	9.9
(CO)M <sup>+</sup>	21.1	—	4.1
(CO) <sub>2</sub> M <sup>+</sup>	11.5	4.3	2.2
(CO) <sub>3</sub> M <sup>+</sup>	4.2	1.7	4.9
(CO) <sub>4</sub> M <sup>+</sup>	1.7	2.0	3.6
(CO) <sub>5</sub> M <sup>+</sup>	—	3.8	1.6
SbH <sub>0-3</sub> <sup>+</sup>	10.4	—	6.4
MSbH <sub>0-1</sub> <sup>+</sup>	—	71.3	45.5
MSbH <sub>0-3</sub> <sup>+</sup>	100	—	—
(CO)MSbH <sub>0-1</sub> <sup>+</sup>	—	99.4	73.3
(CO)MSbH <sub>0-3</sub> <sup>+</sup>	56.2	—	—
(CO) <sub>2</sub> MSbH <sub>0-1</sub> <sup>+</sup>	—	100	100
(CO) <sub>2</sub> MSbH <sub>0-3</sub> <sup>+</sup>	27.2	—	—
(CO) <sub>3</sub> MSbH <sub>0-1</sub> <sup>+</sup>	—	60.7	55.4
(CO) <sub>3</sub> MSbH <sub>0-3</sub> <sup>+</sup>	9	—	—
(CO) <sub>4</sub> MSbH <sub>0-1</sub> <sup>+</sup>	—	43.7	49.5
(CO) <sub>4</sub> MSbH <sub>0-3</sub> <sup>+</sup>	16.3	—	—
(CO) <sub>5</sub> MSbH <sub>0-3</sub> <sup>+</sup>	39.4	60.9	52.9

\* Die Intensitäten von Mo(CO)<sup>+</sup> und SbH<sub>0-3</sub><sup>+</sup> lassen sich wegen der praktisch gleichen Massen der beiden Bruchstücke nicht angeben.

Das Fragmentierungsverhalten der Stibin-Komplexe ist dem der analogen Phosphin<sup>2-4)</sup>- und Arsin<sup>1)</sup>-Komplexe sehr ähnlich und ist gekennzeichnet durch die Konkurrenz der Abspaltung von CO- und SbH<sub>3</sub>-Molekülen. Bei zunehmendem Verlust an CO-Gruppen tritt die Abspaltung von H-Atomen aus dem Liganden in den Vordergrund. Diese Erscheinung ist bei den Molybdän- und Wolframverbindungen und hier besonders bei den Stibinkomplexen deutlich zu beobachten.

Tab. 6. Intensitätsverhältnisse der Bruchstück-Ionen der PH<sub>3</sub>-, AsH<sub>3</sub>- und SbH<sub>3</sub>-Pentacarbonyl-chrom(0)- und -wolfram(0)-Komplexe

L	Cr	b/a	W	b/a
PH <sub>3</sub>	a 78 b 391	5.01	a 27.5 b 414	15.1
AsH <sub>3</sub>	a 91 b 356	4.01	a 28.7 b 332	11.6
SbH <sub>3</sub>	a 37 b 248	6.6	a 16.4 b 376	23

$$a = \sum_{n=1}^5 I[M(CO)_n L^+]$$

$$b = \sum_{n=0}^5 I[M(CO)_n L^+]$$

In Tab. 6 werden die Intensitätsquotienten  $\sum_{n=0}^5 I[M(CO)_n L^+]/\sum_{n=1}^5 I[M(CO)_n L^+]$  für die Spektren der Phosphin-, Arsin- und Stibin-Komplexe verglichen, in denen sich die Konkurrenz der Abspaltung von CO und L bei der Fragmentierung und damit die

relativen Bindungsstärken der Liganden in den Ionen annähernd ausdrücken. Ein niedriger Wert für den Quotienten deutet an, daß der Ligand L ein relativ schwacher Ladungsüberträger ist und somit vom Zentralatom, welches bevorzugter Träger der positiven Ladung des Kations ist, leichter abgespalten wird. Die gefundene Reihenfolge der Liganden in den Molekülionen unterscheidet sich damit von den für die ungeladenen Komplexe IR-spektroskopisch festgestellten Verhältnissen.

Wir danken dem *Bundesministerium für Bildung und Wissenschaft*, Bonn, sowie der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG*, Ludwigshafen, für wertvolle Unterstützung dieser Arbeit, Herrn Wiss. Rat. Dr. R. D. Fischer für Diskussionen über die IR-Spektren, Herrn Dipl.-Chem. S. Schelle für die Berechnung der Kraftkonstanten.

### Beschreibung der Versuche

Alle nachfolgenden Arbeiten wurden unter Luftausschluß durchgeführt. Als Schutzgas diente sorgfältig von Sauerstoff befreiter und getrockneter Stickstoff. Die Lösungsmittel waren absolut und mit Stickstoff gesättigt. Die neuen Stibinkomplexe besitzen merklichen Dampfdruck und schon eine geringe Konzentration ihrer Dämpfe im Arbeitsraum ruft Kopfschmerz und Übelkeit hervor, so daß vorsichtigstes Arbeiten geboten ist.

*SbH<sub>3</sub>* wurde aus *KShC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>7</sub>* durch Reduktion mit *KBH<sub>4</sub>*<sup>10)</sup> dargestellt, über KOH geleitet und einmal umkondensiert. Die *Metallpentacarbonyl-Fumarsäuredinitril-Komplexe* wurden nach der früher angegebenen Methode<sup>1)</sup> synthetisiert. Die zum Vergleich dargestellten NH<sub>3</sub>-Komplexe wurden photochemisch aus M(CO)<sub>6</sub> (M = Cr, Mo, W) und NH<sub>3</sub> in THF erhalten<sup>5)</sup>.

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung der Stibinkomplexe

In einem 250-ccm-Kolben, der mit 3 Hahnansätzen versehen ist, werden die *M(CO)<sub>5</sub>FSDN*-Komplexe in 40 ccm Benzol gelöst. Der eine Hahnansatz ist über einen Dreiweghahn mit einem Unterdruck- und einem Überdruckmanometer, der zweite mit einer Kühlzelle verbunden, die bei -196° einkondensiert, durch Destillation gereinigtes *SbH<sub>3</sub>* enthält. Der dritte dient zur Einleitung von N<sub>2</sub>. Unter Kühlung (Reaktionskolben -78°, Kühlzelle -196°) wird das gesamte System evakuiert und unter Vakuum abgeschlossen. Dann entfernt man die Kühlung, sättigt die benzolische Lösung mit *SbH<sub>3</sub>* und läßt den *SbH<sub>3</sub>*-Druck auf ca. 10 Torr ansteigen. Unter kräftigem magnetischem Rühren und Lichtausschluß wird die Lösung auf 25-30° erwärmt. Sie hellt sich nach ca. 1 Stde. auf. Infolge gelegentlicher Metallabscheidung ist die Aufhellung nicht immer deutlich zu erkennen. Nach 1 3/4 Stdn. Reaktionsdauer wird das Gas im Kolben durch N<sub>2</sub> verdrängt und das Benzol i. Hochvak. restlos abgezogen. Aus dem Rückstand lassen sich bei 20° i. Hochvak. an einem mit Eis gekühlten Finger gelbe Kristalle isolieren, welche zur weiteren Reinigung bei 20° resublimiert werden. Der flüchtigere Teil, der etwas M(CO)<sub>6</sub> und FSDN enthält, wird dabei jeweils verworfen.

a) *Stibin-pentacarbonyl-chrom(0)*: 500 mg „*Cr(CO)<sub>5</sub>FSDN*“ werden wie oben mit *SbH<sub>3</sub>* umgesetzt. Man erhält den Komplex vom Schmp. 44° (Zers.) in gelben Kristallen; Ausb. 60 mg (10%, bez. auf „*Cr(CO)<sub>5</sub>FSDN*“).

C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>CrO<sub>5</sub>Sb (316.8) Ber. C 18.95 H 0.95 Cr 16.41 O 25.25 Sb 38.43  
 Gef. C 19.02 H 1.10 Cr 15.69 O 25.50 Sb 38.40  
 Mol.-Gew. 316-318 (massenspektrometr.,  
 entspr. der Isotopenverteilung)

<sup>10)</sup> W. L. Jolly und J. E. Drake, Inorg. Syntheses VII, 34, 1963, McGraw-Hill, New York.

b) *Stibin-pentacarbonyl-molybdän(0)*: 600 mg „ $Mo(CO)_5FSDN$ “ werden mit  $SbH_3$  wie bei a) umgesetzt und ergeben gelbe Kristalle vom Schmp.  $52 - 53^\circ$  (Zers.); Ausb. 50 mg (8 %, bez. auf „ $Mo(CO)_5FSDN$ “).

$C_5H_3MoO_5Sb$  (360.7) Ber. C 16.64 H 0.83 Mo 26.59 O 22.18 Sb 33.75  
Gef. C 16.77 H 0.98 Mo 27.06 O 22.40 Sb 33.10  
Mol.-Gew. 354 – 366 (massenspektrometr., entspr. der Isotopenverteilung)

c) *Stibin-pentacarbonyl-wolfram(0)*: Man arbeitet wie bei a), jedoch mit 520 mg „ $W(CO)_5FSDN$ “ und erhält aus der Umsetzung mit  $SbH_3$  den Komplex in hellgelben Kristallen vom Schmp.  $72 - 74^\circ$  (Zers.); Ausb. 30 mg (4 %, bez. auf „ $W(CO)_5FSDN$ “).

$C_5H_3O_5SbW$  (448.6) Ber. C 13.38 H 0.67 W 40.98 O 17.83  
Gef. C 13.64 H 0.70 W 41.20 O 17.70  
Mol.-Gew. 443 – 452 (massenspektrometr., entspr. der Isotopenverteilung)

[449/70]