

Übergangsmetall-substituierte VB-Elementsysteme, V¹⁾

Bis(VIA-metall)methylstibine — Darstellung, Quartärisierung und Oxidation

Wolfgang Malisch* und Peter Panster

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg,
D-8700 Würzburg, Am Hubland

Eingegangen am 13. August 1974

Die Umsetzung von CH_3SbBr_2 mit den Übergangsmetall-Anionen von $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_2\pi\text{-C}_5\text{H}_5]$ und $\text{Na}[\text{M}(\text{CO})_3\pi\text{-C}_5\text{H}_5]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) führt unter stufenweiser Metallierung zur Bildung von $\text{CH}_3\text{Sb}[\text{Fe}(\text{CO})_2\pi\text{-C}_5\text{H}_5]_2$ und $\text{CH}_3\text{Sb}[\text{M}(\text{CO})_3\pi\text{-C}_5\text{H}_5]_2$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$). Ausgehend von den primären Substitutionsprodukten $\text{BrCH}_3\text{Sb}-\text{M}(\text{CO})_3\pi\text{-C}_5\text{H}_5$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) können die heteronuclearen Spezies $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{Cr}-\text{Sb}(\text{CH}_3)-\text{M}(\text{CO})_3\pi\text{-C}_5\text{H}_5$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) und $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{Mo}-\text{Sb}(\text{CH}_3)-\text{W}(\text{CO})_3\pi\text{-C}_5\text{H}_5$ erhalten werden. Reaktionen mit Alkylhalogeniden verlaufen unter Quartärisierung am Sb-Atom oder Spaltung der Sb-M-Einheit. Im ersten Fall werden metallsubstituierte Sb-Kationen der Form $[\{\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{M}\}_2\text{Sb}(\text{CH}_3)\text{R}]^{\oplus}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$) gebildet, die auch aus monometalliertem Stibin und komplexem Metallhalogenid zugänglich sind [z. B. $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{MoSb}(\text{CH}_3)_2$ und $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{MoBr}$]. Die Einwirkung von Brom verläuft unter Addition am VB-Element und liefert Übergangsmetallderivate mit vermutlich pentakoordiniertem Antimon ($[\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{W}]_2\text{SbCH}_3\text{Br}_2$). Die chemischen und spektroskopischen Eigenschaften der neuen Antimon-Übergangsmetallkomplexe werden beschrieben.

Transition Metal Substituted VB Element Systems¹⁾

Bis(VIA metal)methylstibines — Preparation, Quaternization and Oxidation

CH_3SbBr_2 reacts with the transition metal anions of $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_2\pi\text{-C}_5\text{H}_5]$ and $\text{Na}[\text{M}(\text{CO})_3\pi\text{-C}_5\text{H}_5]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) to give $\text{CH}_3\text{Sb}[\text{Fe}(\text{CO})_2\pi\text{-C}_5\text{H}_5]_2$ and $\text{CH}_3\text{Sb}[\text{M}(\text{CO})_3\pi\text{-C}_5\text{H}_5]_2$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) via stepwise metalation. Starting with the primary substitution products $\text{BrCH}_3\text{Sb}-\text{M}(\text{CO})_3\pi\text{-C}_5\text{H}_5$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) the heteronuclear species $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{Cr}-\text{Sb}(\text{CH}_3)-\text{M}(\text{CO})_3\pi\text{-C}_5\text{H}_5$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) and $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{Mo}-\text{Sb}(\text{CH}_3)-\text{W}(\text{CO})_3\pi\text{-C}_5\text{H}_5$ can be obtained. Reactions with alkyl halides result in the quaternization of the Sb-atom or the cleavage of the Sb-M bond. In the first case metal substituted Sb-cations of the type $[\{\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{M}\}_2\text{Sb}(\text{CH}_3)\text{R}]^{\oplus}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$) are formed, which can also be synthesized by reaction of monometalated stibines with metal halides [e. g. $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{Mo}-\text{Sb}(\text{CH}_3)_2$ and $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{MoBr}$]. Bromine adds on VB element, to yield transition metal derivatives with presumable pentacoordinated antimony ($[\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{W}]_2\text{SbCH}_3\text{Br}_2$). The chemical and spectroscopic properties of the new anti-mony transition metal complexes are reported.

Die Umsetzung komplexer Metallate mit Elementhalogeniden der IV. Gruppe gilt inzwischen als ein präparativ einfaches, generell anwendbares Verfahren zum Aufbau

¹⁾ IV. Mittelteil.: W. Malisch und P. Panster, Angew. Chem. 86, 708 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 13, 670 (1974).

von Element-Metallbindungseinheiten²⁻⁸⁾. Demgegenüber waren entsprechende Reaktionen mit Halogeniden der Elemente Phosphor, Arsen und Antimon bis vor kurzem nur vereinzelt bekannt, ihre Durchführung außerdem ohne eine über die Metall-Metalloidbindungsknüpfung hinausgehende zusätzliche Beanspruchung der Elementfunktion zumeist nicht verifizierbar⁹⁻¹²⁾.

Die durch modifizierte Alkalisalz-Eliminierung neuerdings mögliche Synthese von Dimethylarsenido-¹³⁾, Dimethylstibino-¹⁴⁾ und auch Phosphido¹⁵⁾-Übergangsmetallkomplexen charakterisiert die sonst beobachtete Bildung doppelt verbrückter Zweikernkomplexe eindeutig als Konsequenz der angewandten Reaktionsparameter. Diese Tatsache veranlaßte uns, nach dem gleichen Schema nun auch die Einführung weiterer Metallgruppierungen an diesen Elementatomen zu versuchen. Als ein besonders günstiger Bindungspartner der Übergangsmetallatome erschien uns in diesem Zusammenhang Antimon, da bei den Dimethylantimonderivaten eine relativ hohe Stabilität sowohl der Metall-Metalloideinheit als auch der Element-Donorfunktion beobachtet worden war¹⁴⁾, somit ein Auftreten unerwünschter Folgereaktionen in diesem Fall am wenigsten zu befürchten war.

Spezies mit dem Bindungssystem Metall-Antimon-Metall sind bisher nur für kationische Anordnungen und π -C₅H₅(CO)₂Fe als metallischen Substituenten beschrieben^{1,12,16-18)}. Für das Verhalten neutraler „dimetallierter Stibine“¹⁹⁾ in elementtypischen Reaktionen wie etwa Quartärisierung oder Oxidation existieren demzufolge ebensowenig Anhaltspunkte wie für eine eventuelle Eignung dieser speziellen Organometall-Lewis-Basen als komplexe Ligandsysteme²⁰⁾.

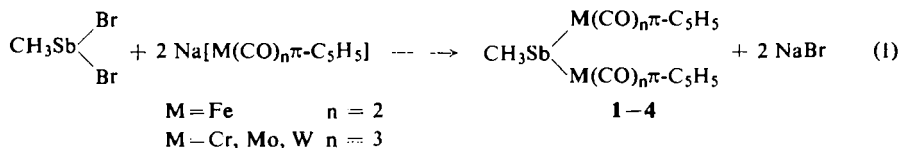
Synthese und Eigenschaften

Homonucleare Bis(metall)methylstibine

Die Umsetzung von Methylantimondihalogeniden mit Übergangsmetallaten resultiert bei entsprechender Stöchiometrie und unter definierten Reaktionsbedingungen

- 2) C. S. Cundy, B. M. Kingston und M. F. Lappert, *Advan. Organomet. Chem.* **11**, 253 (1973).
- 3) H. G. Ang und P. T. Lau, *Organomet. Chem. Rev. A* **8**, 235 (1972).
- 4) N. S. Vyazankin, G. A. Ruazvaev und O. A. Kruglaya, *Organomet. Chem. Rev. A* **3**, 323 (1968).
- 5) E. H. Brooks und R. J. Cross, *Organomet. Chem. Rev. A* **6**, 227 (1970).
- 6) W. Malisch und M. Kuhn, *Chem. Ber.* **107**, 979 (1974).
- 7) W. Malisch und P. Panster, *J. Organomet. Chem.* **64**, C5 (1974).
- 8) W. Malisch, *J. Organomet. Chem.* **39**, C28 (1972).
- 9) R. G. Hayter, *Inorg. Chem.* **2**, 1031 (1963).
- 10) R. J. Haines und C. R. Nolte, *J. Organomet. Chem.* **36**, 163 (1972).
- 11) M. Cooke, M. Green und D. Kirkpatrick, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 1507.
- 12) W. R. Cullen, D. J. Patmore und R. Sams, *Inorg. Chem.* **12**, 867 (1973).
- 13) W. Malisch und M. Kuhn, *Angew. Chem.* **86**, 51 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 84 (1974).
- 14) W. Malisch und P. Panster, *J. Organomet. Chem.* **76**, C7 (1974).
- 15) W. Malisch und M. Kuhn, *J. Organomet. Chem.* **73**, C1 (1974).
- 16) Trinh-Toan und L. F. Dahl, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 2654 (1971).
- 17) W. R. Cullen, D. J. Patmore, J. R. Sams und J. C. Scott, *Inorg. Chem.* **13**, 649 (1974).
- 18) Y. Matsumura, M. Harakawa und R. Okawara, *J. Organomet. Chem.* **71**, 403 (1974).
- 19) Als einzige Vertreter dieses Typs finden sich bisher die Komplexe $[\pi$ -C₅H₅(CO)₂Fe]₂SbX (X = Cl, Br) erwähnt, allerdings ohne Angaben physikalischer und chemischer Eigenschaften: W. R. Cullen, D. J. Patmore, J. R. Sams, M. J. Newlands und L. K. Thompson, *J. C. S. Chem. Commun.* **1971**, 952; vgl. auch l. c.¹²⁾.
- 20) W. Malisch und P. Panster, *Chem. Ber.* **108**, 716 (1975), nachstehend.

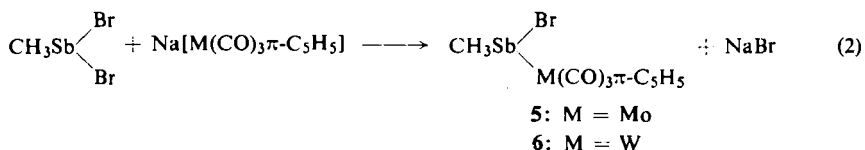
(45–70°C, Cyclohexan) in der Substitution beider Halogenatome. Vornehmlich die Verwendung des Bromderivates garantiert einen weitgehenden Umsatz innerhalb brauchbarer Reaktionszeiten.



	Bis(metall)methylstibin		Schmp. (Zers.)
1	CH ₃ Sb[Fe(CO) ₂ π-C ₅ H ₅] ₂	dunkelbraune Kristalle	80–82°C
2	CH ₃ Sb[Cr(CO) ₃ π-C ₅ H ₅] ₂	violette Nadeln	137–139°C
3	CH ₃ Sb[Mo(CO) ₃ π-C ₅ H ₅] ₂	braunviolette Nadeln	145–146°C
4	CH ₃ Sb[W(CO) ₃ π-C ₅ H ₅] ₂	gelbbraune Nadeln	182 184°C

Die Löslichkeit der VIA-Metallvertreter 2–4 in THF (sehr gut), Benzol (gut), Cyclohexan (mäßig), Chloroform (unter Zersetzung) nimmt in der Reihe Cr > Mo ≫ W ab und ist gegenüber monometallierten Spezies deutlich vermindert¹⁴⁾. Das ungleich besser lösliche Eisenhomologe 1 läßt sich selbst aus unpolaren Medien (Pentan) nur bei tiefen Temperaturen (–78°C) isolieren. 1–4 sind bei Raumtemperatur und unter Inertgas unbegrenzt haltbar und können sogar kurzzeitig der Atmosphäre ausgesetzt werden. Diese Befunde lassen ebensowenig wie das thermische Verhalten dieser Verbindungen (vgl. Schmelzpunkte) eine für die Einführung einer weiteren Metall-Einheit am VB-Element ursprünglich erwartete Destabilisierung der Antimon-Übergangsmetall-Einheit erkennen.

Gemäß einer IR-spektroskopischen Untersuchung von (1) erfolgt die Zweitsubstitution grundsätzlich langsamer als die primäre Metallierung. Dieser Umstand gestattet bei äquimolarem Umsatz auch die Darstellung der halogenfunktionellen Sb-Derivate, von denen 5 umfassender charakterisiert wurde.

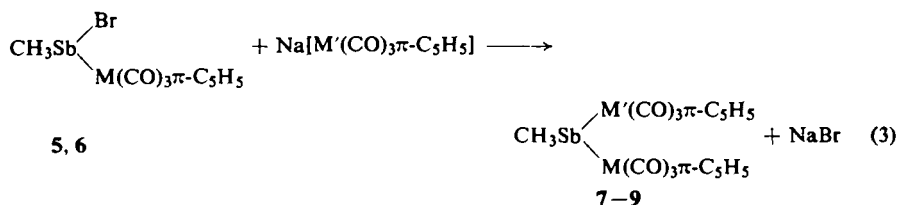


Aufgrund der ausgezeichneten Löslichkeit dieser Komplexe lassen sich Gemische von Mono- und Dimetallierungsprodukt mühelos auftrennen. Dabei sollte wegen der thermischen Empfindlichkeit von 5 und 6 ebenso wie bei deren Darstellung jede stärkere thermische Beanspruchung der Komplexe unterbleiben.

Heteronucleare Bis(metall)methylstibine

Die Möglichkeit, den Metallierungsprozeß gemäß (2) gezielt auf der primären Substitutionsstufe aufzuhalten, eröffnet einen präparativen Zugang zu Methylstibinen mit ungleichartigen metallischen Liganden. Zur Vermeidung von „Ummetallierungen“ muß die Substitutionssequenz jedoch unter Berücksichtigung der relativen nucleophilen Aktivitäten²¹⁾ der Metallate konzipiert werden.

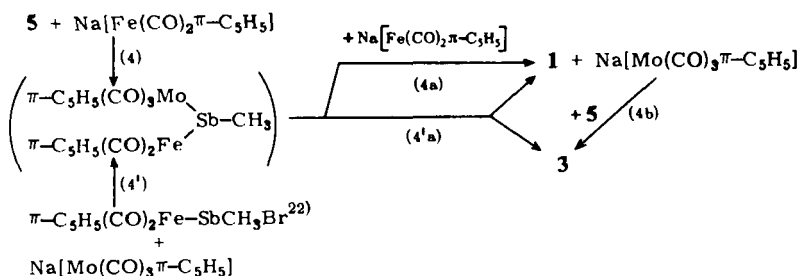
21) R. E. Dessy, R. L. Pohl und R. B. King, J. Amer. Chem. Soc. 88, 5121 (1966).



Ausgangskomplex	$\text{Na}[\text{M}'(\text{CO})_3\pi\text{-C}_5\text{H}_5]$ M'	Bis(metall)methylstibin	Schmp. (Zers.)
5	Cr	7 $\begin{array}{c} \text{Cr}(\text{CO})_3\pi\text{-C}_5\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3\text{Sb} \\ \\ \text{Mo}(\text{CO})_3\pi\text{-C}_5\text{H}_5 \end{array}$	violettbraune Nadeln 136–138°C
6	Cr	8 $\begin{array}{c} \text{Cr}(\text{CO})_3\pi\text{-C}_5\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3\text{Sb} \\ \\ \text{W}(\text{CO})_3\pi\text{-C}_5\text{H}_5 \end{array}$	braune, glänzende Blättchen 153–155°C
6	Mo	9 $\begin{array}{c} \text{Mo}(\text{CO})_3\pi\text{-C}_5\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3\text{Sb} \\ \\ \text{W}(\text{CO})_3\pi\text{-C}_5\text{H}_5 \end{array}$	braungelbe Blättchen 160–162°C

In den vorstehenden Reaktionsfolgen erfolgt die Einführung des Metall-Anions geringerer Nucleophilie stets im zweiten Schritt. Die direkte Verwendung der Reaktionslösung der primären Metallierung nach (2) für diesen Vorgang vereinfacht die Darstellung der Heterokomplexe.

Nichtbeachtung der Aktivitätsregel führt zu unerwünschten Produktbildungen infolge eines zusätzlichen, rasch ablaufenden Metallat-Austauschs:



Ein teilweiser Ersatz der Folge Metallatverdrängung (4a) und Metallgruppeneinführung (4b) durch eine direkte Ligandsymmetrisierung (4'a) des intermediären Eisen-Molybdän-Stibins erscheint aufgrund der Ergebnisse bei inverser Reaktionsführung (4') – hier werden ebenfalls ausschließlich die homonuclearen Spezies 1 und 3 isoliert – als sehr wahrscheinlich. Die Tendenz zur Symmetrisierung bewirkt zwar eine erhöhte thermische Empfindlichkeit der Heteroderivate 7–9 im Vergleich zu den homonuclearen Vertretern (vgl. auch massenspektroskopische Befunde), im allgemeinen sind jedoch selbst bei den diesbezüglich aktivsten Stibinen (Cr, W) für

22) νCO (Cyclohexan): 2010, 1966 cm^{-1} .

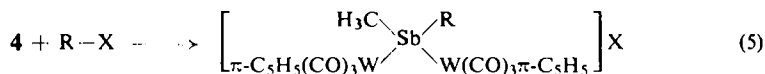
eine Neuverteilung der Metallsubstituenten schärfere Bedingungen erforderlich als sie in (4) zur Anwendung gelangten. Offensichtlich verstärkt sich diese Tendenz bei der Einführung von Metallen aus verschiedenartigen Gruppen in erheblichem Maße.

Reaktionen

1. Quartärisierung

Die hohe Basizität der Elementfunktion bestimmt weitgehendst das reaktive Verhalten von VB-Element-Übergangsmetallkomplexen^{1,13-15)} und erweitert für diesen Verbindungstyp die Skala der sonst für Metall-Metalloidbindungssysteme üblichen Reaktionen.

Dies gilt speziell für die Behandlung mit Alkylhalogeniden, die analog zur Reaktion einfacher Stibine²³⁾ unter Quartärisierung am Elementatom abläuft^{13,14)}, während z. B. IVB-Element-Übergangsmetallkomplexe eine Spaltung der funktionellen Bindung erleiden²⁴⁻²⁶⁾. Kationische Struktureinheiten mit intaktem Metall-Antimon-Metall-Gerüst werden beim Einsatz der dimetallierten Stibine grundsätzlich nur dann erhalten, wenn die Metall-Metalloidbindung wie in 4 von brauchbarer Stabilität ist.



	R	X
10	CH ₃	Br
11	CH ₃	J
12	C ₆ H ₅ CH ₂	Br
13	C ₂ H ₅	J

Vorstehende Stiboniumverbindungen lassen sich formal auch als Derivate des Kations $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_4]^+$ ²⁷⁾ auffassen, als Ligandeneinheit fungiert dann das Metallstibin $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{W}-\text{Sb}(\text{CH}_3)\text{R}$. Diese Betrachtungsweise wird der üblichen Vorstellung einer weitgehenden Lokalisierung der positiven Ladung am zentralen Übergangsmetallatom²⁸⁻³²⁾ gerecht und bildet die Grundlage eines weiteren Reaktionsprinzips zur präparativen Gewinnung der metallierten Stiboniumsalze. Hierbei wird das Metallstibin mit dem Metallhalogenid umgesetzt, wobei die Substitution an der M--Hal-Einheit bereits bei Raumtemperatur in befriedigendem Umfang abläuft.

²³⁾ H. Landolt, Liebigs Ann. Chem. **78**, 96 (1851).

²⁴⁾ E. H. Brooks und F. Glockling, J. Chem. Soc. A **1966**, 1241.

²⁵⁾ A. Carrick und F. Glockling, J. Chem. Soc. A **1968**, 913.

²⁶⁾ H. C. Clark, J. D. Cotton und J. H. Tsai, Inorg. Chem. **5**, 1582 (1966).

²⁷⁾ E. O. Fischer, K. Fichtel und K. Öfele, Chem. Ber. **95**, 249 (1962).

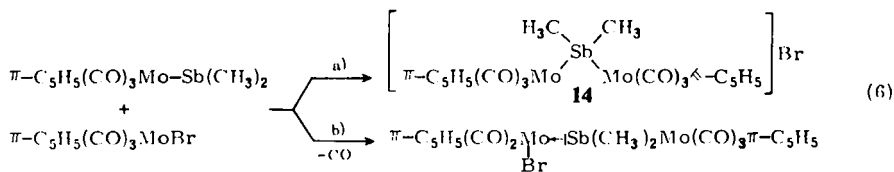
²⁸⁾ A. Davidson, M. L. H. Green und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. **1961**, 3172.

²⁹⁾ ⁵⁷Fe- und ¹²¹Sb-Mößbauer-Untersuchungen an Eisenstiboniumverbindungen weisen das VB-Element als positiveres Zentrum aus¹⁷⁾. Strukturanalytische Daten lassen sich in gleicher Weise interpretieren¹⁶⁾.

³⁰⁾ E. W. Abel und S. P. Tyfield, Advan. Organomet. Chem. **8**, 117 (1970).

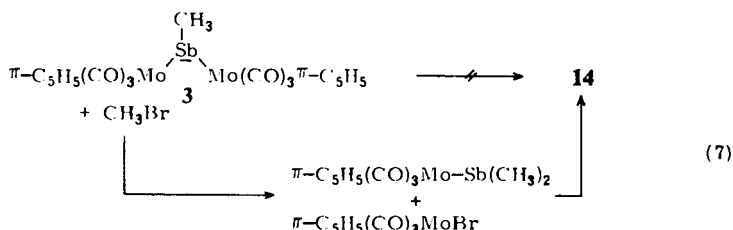
³¹⁾ E. O. Fischer und K. Fichtel, Chem. Ber. **94**, 1200 (1961).

³²⁾ R. B. King und M. Bisnette, Inorg. Chem. **4**, 482 (1965).



Neutrale Produkte, die sich von einer Kohlenmonoxid-Substitution nach b) ableiten und wie sie beim Einsatz metallierter Arsinbasen mit Vorrang gebildet werden³³⁾, konnten noch nicht in charakterisierbaren Mengen isoliert werden.

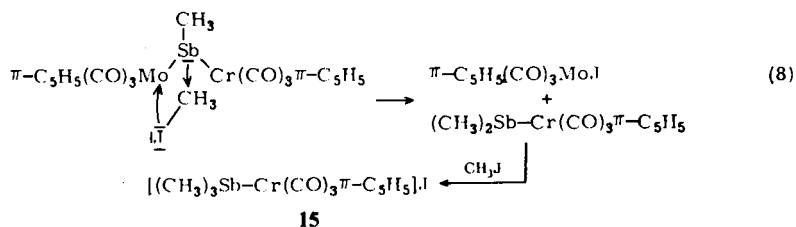
Reaktion (6) muß auch im Prinzip für die Entstehung von 14 im System 3/CH₃Br verantwortlich gemacht werden, wobei der Zweistufenprozeß Molekülsplaltung/Metallhalogenid-Quartärisierung einer direkten Alkylierung nach (5) vorgezogen wird.



Diese Formulierung wird durch die folgenden Beobachtungen gestützt:

1. (7) ergibt außer 14 stets geringe Mengen an komplexem Metallbromid, dessen nachträgliche Entstehung aus dem quartären Produkt eindeutig ausgeschlossen werden kann.

2. Gemischt metallierte Stibine, die wie 7 ebenfalls die labile Molybdän-Antimon-Einheit enthalten, liefern in spezifischer Reaktion quantitativ die voraussagbaren Spaltprodukte, wenn die neben dem Metallhalogenid anfallende Dimethylantimon-komponente einer Weiterreaktion im Sinne von (6) zu den Metallstiboniumverbindungen entzogen wird (vgl. nachfolgendes Schema), die eine unmittelbare Alkyl-poreneinführung an der Bismetall-Spezies vortäuschen.

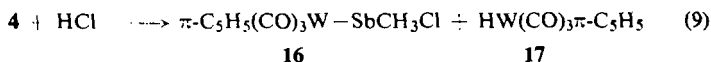


(8) ermöglicht den direkten Vergleich der hier betrachteten Sb-Übergangsmetall-bindungssysteme. Das für obigen Reaktionstyp abgeleitete Stabilitätsverhalten dieser

³³⁾ W. Malisch und M. Kuhn, Z. Naturforsch., i. Druck.

Einheiten findet sich folgendermaßen abgestuft: W—Sb > Cr—Sb ≫ Mo—Sb und scheint gegenüber den monometallierten Derivaten, die mit den gleichen Reagentien keinerlei Molekülsplaltung zeigen, deutlich erniedrigt.

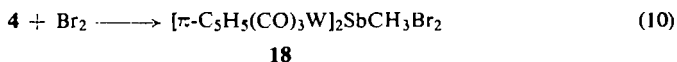
Aggressivere Halogenide, wie Chlorwasserstoff, attackieren nicht mehr selektiv und spalten sogar die stabile Wolfram-Antimonbindung in glatter Reaktion.



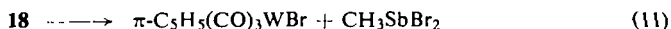
16 ist gegenüber einer Wiederholung des Vorgangs einigermaßen stabil.

2. Oxidation

Untersuchungen an Dimethylantimon-Übergangsmetallkomplexen zufolge liefern Reaktionen unter Koordinationszahlerhöhung am VB-Element in erster Linie ionische Produkte^{1,14,16-18}. Einzig die Einführung von zwei Halogenatomen garantiert die Verifizierung des pentavalenten Bauprinzips¹. Diese Gesetzmäßigkeit findet sich auch bei den doppelt metallierten Stibinen bestätigt.



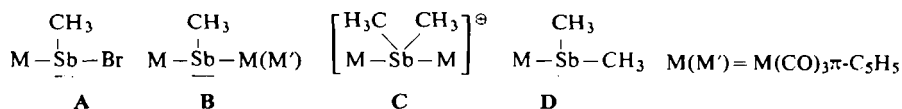
Die gelbe Additionsverbindung fällt nur bei der Verwendung von Cyclohexan als Reaktionsmedium in reiner Form an und ist bei Manipulationen in anderen Solventien äußerst anfällig. Vorherrschender Prozeß ist hierbei die Rückbildung des dreibindigen Zustands am Sb-Atom unter Ligand-Eliminierung in nicht eindeutig interpretierbarer Form (Zerfall von **18** in Aceton: 50% in 30 s; 100% in 60 h, ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgt):



Dieser rasche Zerfall verhindert zwar die Bestimmung bezüglich des Bindungszustands aussagekräftiger Kenngrößen wie der elektrischen Leitfähigkeit, läßt aber für **18** die Annahme einer Struktur mit pentavalentem Antimon (ionische Antimon(V)-Übergangsmetallverbindungen sind unter den gleichen Bedingungen absolut stabil) u. a. auch in Anlehnung an die Befunde bei den monometallierten Dibromiden¹ durchaus plausibel erscheinen.

Spektren

Tab. I enthält die spektroskopischen Daten aller im Rahmen dieser Arbeit erstmals dargestellten Antimon-Übergangsmetallverbindungen. Infolge des Fehlens weiterer NMR-aktiver Kerne sind die Protonenresonanzspektren denkbar einfach. Überraschenderweise sind die Verschiebungswerte der Methylsignale der Systeme A—C trotz deutlicher struktureller Unterschiede gleich.



Tab. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren und Carbonylvalenzschwingungswerte der Antimon-Übergangsmetallkomplexe 1–18

Nr.	$^1\text{H-NMR}^{a)}$ $\delta_{\text{C}_5\text{H}_5}$	δ_{CH_3}	$\nu_{\text{CO}^{b)}$ [cm^{-1}]						
			2005 (sst)	1981 (sst)	1950 (st)	1942 (m)	1911 (st)	1902 (st)	
1	257 (s, 10H)	115 (s, 3H)	2005 (sst)	1981 (sst)	1950 (st)	1942 (m)	1911 (st)	1902 (st)	
2	265 (s, 10H)	122 (s, 3H)	1998 (sst)	1973 (sst)	1954 (m)	1927 (st)	1911 (st)	1902 (st)	
3	286.5 (s, 10H)	121 (s, 3H)	2011 (sst)	1984 (sst)	1964 (m)	1931 (m)	1918 (st)	1906 (m)	
4	284 (s, 10H)	121 (s, 3H)	2011 (sst)	1981 (sst)	1964 (m)	1927 (m)	1917 (st)	1899 (m)	
5	277 (s, 5H)	120 (s, 3H)	2009 (sst)	1951 (st)	1917 (sst)				
6	280 (s, 5H)	122 (s, 3H)	2006 (sst)	1940 (st)	1905 (sst)				
7	259.5 (s, 5H, Cr) 287 (s, 5H, Mo)	122 (s, 3H)	2008 (sst)	1978 (sst)	1957 (s)	1928 (st)	1918 (st)	1902 (st)	
8	261 (s, 5H, Cr) 287.5 (s, 5H, W)	121.5 (s, 3H)	2004 (sst)	1976 (st)	1954 (s)	1926 (m)	1911 (st)	1898 (m)	
9	287.5 (s, 5H, Mo) 287.5 (s, 5H, W)	122 (s, 3H)	2008 (sst)	1980 (sst)	1962 (m)	1935 (m)	1916 (st)	1904 (m)	

Tab. 1 (Fortsetzung)

Nr.	$^1\text{H-NMR}^{\text{a)}$ $\delta_{\text{C}_6\text{H}_5}$	$^1\text{H-NMR}^{\text{a)}$ δ_{SCH_3}	ν_{CO_2} [cm $^{-1}$]
10	367 (s, 10H)	126 (s, 6H)	2040 (sst) 1958 (Sch) 1943 (sst, br)
11	367 (s, 10H)	126 (s, 6H)	2040 (sst) 1958 (Sch) 1943 (sst, br)
12 ^{b)}	358 (s, 10H)	124 (s, 3H)	2037 (sst) 1959 (sst) 1936 (sst, br)
13 ^{b)}	365 (s, 10H)	120 (s, 3H)	2040 (sst) 1958 (Sch) 1943 (sst, br)
14	354 (s, 10H)	114 (s, 6H)	2045 (sst) 1969 (Sch) 1948 (sst, br)
15	333 (s, 5H)	107 (s, 9H)	2032 (sst) 1976 (Sch) 1951 (sst, br)
16	283 (s, 5H)	116 (s, 3H)	2009 (sst) 1941 (st) 1909 (sst)
18	376 (s, 10H)	177,5 (s, 3H)	2044 (sst) 2033 (sst) 1949 (sst, br)

a) 60 MHz. Alle Signale treten bei niederen Feldstärken, bezogen auf den Standard (TMS int.) auf. Multiplizitäten und Intensitäten in Klammern. 1–9 und 16 in C_6D_6 ; 10–14 in CDCl_3 ; 15 in CD_3CN ; 18 in D_2O /Aceton.

b) Zusätzliche $^1\text{H-NMR}$ -Signale: 12 CH_2 , $\delta = 238,5$ Hz (s, 2H); C_6H_5 , 442 (m, 5H); 13 CH_3 , 74,5 (t, 3H); CH_2 , 153 (g, 2H), γ (HCCCH) 7,7 Hz.

c) 0,1-mm-NaCl-Flüssigkeitskuvetten: 1–9 und 16 in Cyclohexan; 10–14 in CHCl_3 ; 15 in CH_3CN ; 18 als Nujol-Suspension (sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, Sch = Schulter, s = schwach, br = breit). Polystyrol-Eichung (1601,4 cm^{-1}), Gitterspektrometer Typ 457, Fa. Perkin-Elmer.

Tab. 2. Massenspektren der Metallstibine 4 und 7 bei 70 eV^{a)}

4 (T = 110°C)		
Fragment	Masse	rel. Int.
Cp ₂ (CO) ₆ W ₂ SbCH ₃ ⁺	802	10
Cp ₂ (CO) ₅ W ₂ SbCH ₃ ⁺	774	6
Cp ₂ (CO) ₄ W ₂ SbCH ₃ ⁺	746	4
Cp ₂ (CO) ₄ W ₂ Sb ⁺	731	6
Cp ₂ (CO) ₃ W ₂ SbCH ₃ ⁺	718	4
Cp ₂ (CO) ₃ W ₂ Sb ⁻	703	9
Cp ₂ (CO) ₂ W ₂ SbCH ₃ ⁺	690	4
Cp ₂ (CO) ₂ W ₂ Sb ⁺	675	6
Cp ₂ (CO) ₆ W ₂ ⁺	666	6
Cp ₂ (CO)W ₂ SbCH ₃ ⁺	662	6
Cp ₂ (CO)W ₂ Sb ⁻	647	5
Cp ₂ (CO) ₅ W ₂ ⁺	638	10
Cp ₂ W ₂ SbCH ₃ ⁺	634	6
Cp ₂ W ₂ Sb ⁺	619	8
Cp ₂ (CO) ₄ W ₂ ⁺	610	16
Cp ₂ (CO) ₃ W ₂ ⁺	582	12
Cp ₂ (CO) ₂ W ₂ ⁺	554	14
Cp(CO)W ₂ ⁺	526	14
Cp ₂ W ₂ ⁺	498	37
Cp(CO) ₃ WSbCH ₃ ⁺	469	14
Cp(CO) ₃ WSb ⁺	454	6
Cp(CO) ₂ WSbCH ₃ ⁺	441	9
Cp(CO) ₂ WSb ⁺	426	5
Cp(CO)WSbCH ₃ ⁺	413	12
Cp(CO)WSb ⁺	398	6
CpWSbCH ₃ ⁺	385	10
CpWSb ⁺	370	6
Cp(CO) ₃ W ⁺	333	45
Cp(CO) ₂ W ⁺	305	47
Cp(CO)W ⁺	277	47
CpW ⁺	249	100
C ₃ H ₃ W ⁺	223	23
CpWSbCH ₃ ²⁺	192.5	5
Cp(CO) ₃ W ²⁺	166.5	6
Cp(CO) ₂ W ²⁺	152.5	6
Cp(CO)W ²⁺	138.5	5
CpW ²⁺	124.5	12

7 (T = 20°C)		
Fragment	Masse	rel. Int.
Cp ₂ (CO) ₆ CrMoSbCH ₃ ⁺	584	0.3
Cp ₂ (CO) ₆ CrMoSb ⁺	569	0.1
Cp ₂ (CO) ₅ CrMoSbCH ₃ ⁺	556	0.3
Cp ₂ (CO) ₅ CrMoSb ⁺	541	0.1
Cp ₂ (CO) ₄ CrMoSbCH ₃ ⁺	528	0.4
Cp ₂ (CO) ₄ CrMoSb ⁺	513	0.1
Cp ₂ (CO) ₃ CrMoSbCH ₃ ⁺	500	0.3
Cp ₂ (CO) ₃ CrMoSb ⁺	485	0.4
Cp ₂ (CO) ₂ CrMoSbCH ₃ ⁺	472	0.2
Cp ₂ (CO) ₂ CrMoSb ⁺	457	0.2
Cp ₂ (CO)CrMoSbCH ₃ ⁺	444	0.5

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Fragment	7 (T = 20°C)	
	Masse	rel. Int.
Cp ₂ (CO)CrMoSb ⁺	429	0.5
Cp ₂ CrMoSbCH ₃ ⁺	416	0.3
Cp ₂ CrMoSb ⁺	401	0.5
Cp(CO) ₃ MoSbCH ₃ ⁺	383	0.2
Cp(CO) ₃ MoSb ⁺	368	0.2
Cp(CO) ₂ MoSbCH ₃ ⁺	355	0.8
Cp(CO) ₂ MoSb ⁺	340	0.2
Cp(CO) ₃ CrSbCH ₃ ⁺	337	1
Cp(CO)MoSbCH ₃ ⁺	327	0.3
Cp(CO) ₃ CrSb ⁺	322	0.5
Cp(CO)MoSb ⁺	312	0.2
Cp(CO) ₂ CrSbCH ₃ ⁺	309	0.8
CpMoSbCH ₃ ⁺	299	0.4
Cp(CO) ₂ CrSb ⁺	294	0.6
CpMoSb ⁺	284	0.3
Cp(CO)CrSbCH ₃ ⁺	281	1.5
Cp(CO)CrSb ⁺	266	0.5
CpCrSbCH ₃ ⁺	253	1.8
Cp(CO) ₃ Mo ⁺	247	2
CpCrSb ⁺	238	1
Cp(CO) ₂ Mo ⁺	219	2
Cp(CO) ₃ Cr ⁺	201	96
Cp(CO)Mo ⁺	191	1.5
Cp(CO) ₂ Cr ⁺	173	97
CpMo ⁺	163	10
Cp(CO)Cr ⁺	145	99
C ₃ H ₂ Mo ⁺	136	4
CpCr ⁺	117	100

a) Massenzahlen bezogen auf die Isotopen größter Häufigkeit: ⁵²Cr, ⁹⁸Mo, ¹²¹Sb, ¹⁸⁴W; Cp = π-C₅H₅.

Insbesondere im Vergleich zur entsprechenden Größe von Dimethylantimon-Übergangsmetallkomplexen (**D**)^{14,34} erscheint die für A–C beobachtete Tieffeldverschiebung von ca. 40 Hz nur im Fall A in Übereinstimmung mit der Erwartung. Die Ursache eines gleichartigen Effekts beim Ersatz einer Methyleinheit durch eine weitere Metallgruppierung (**D** → **B**) ist ebensowenig verständlich wie die Lagekonstanz dieser Resonanz bei der Überführung der dimetallierten Spezies in ein kationisches Gebilde (**B** → **C**).

Ähnliche Feststellungen wurden auch an mono- und dimetallierten Abkömmlingen des Tetramethylstannans gemacht, obwohl andersartige spektroskop. Größen dort eindeutig einen elektropositiven Charakter für VIA-Metallgruppierungen des Typs π-C₅H₅(CO)₃M ergaben³⁵). Möglicherweise kommt diesen Einheiten als direkten

³⁴) ¹H-NMR-Werte in CDCl₃ (60 MHz): **4**: CH₃ δ = 111 Hz, C₅H₅ 329; π-C₅H₅(CO)₃-W–Sb(CH₃)₂: CH₃ 75, C₅H₅ 322.

³⁵) H. R. H. Patil und W. A. G. Graham, Inorg. Chem. **5**, 1401 (1966).

Bindungspartnern von Elementen der V. Gruppe durch Übernahme von Elektronen des „lone pairs“ eine ähnlich stabilisierende Wirkung zu, wie sie für die Anordnung $\text{Co}(\text{CO})_3$ aus den strukturanalytischen Daten von Clustern dieses Metalls mit Arsen³⁶⁾ bzw. Antimon³⁷⁾ abgeleitet wurde.

Die Cyclopentadienyl-Resonanzen treten stets als scharfe Signale auf und zeigen die bereits häufig für VIA-Metall-Metalloidsysteme registrierte Abstufung ihrer negativen Verschiebungen $W \approx \text{Mo} > \text{Cr}$.

Die IR-Spektren der Metallstibine **1–9** und **16** zeigen ohne Ausnahme im Carbonylvalenzschwingungsbereich die theoretisch maximal mögliche Anzahl von Absorptionen. Einen derartigen Ausschnitt mit der für doppelmetallierte Stibine charakteristischen Intensitätsverteilung gibt die folgende Abb. wieder.

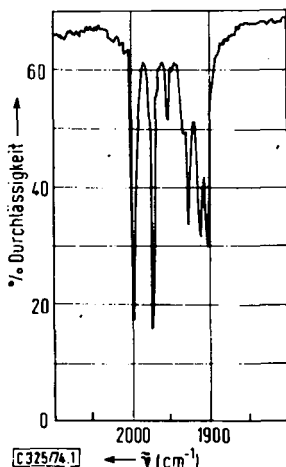


Abb. Carbonylvalenzschwingungsbereich des IR-Spektrums von $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{Cr}]_2\text{SbCH}_3$ (**2**) (Cyclohexanlösung, NaCl-Küvetten)

Die salzartigen Vertreter **10–14** erfahren, verglichen mit den neutralen isoelektronischen Zinnderivaten $\text{R}_2\text{Sn}[\text{M}(\text{CO})_3\pi\text{-C}_5\text{H}_5]_2$ ($\text{R} = \text{Alkyl}$, $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$)^{35,38)}, die bei einem Übergang zu kationischen Anordnungen übliche Frequenzverschiebung. Die verschiedenartige Bandenzahl dieser beiden Verbindungsklassen [6 (Sn), 4 (Sb)] basiert weniger auf tiefgreifenden strukturellen Unterschieden als vielmehr auf der unbefriedigenden Auflösung der CO-Absorptionen in den für die Stiboniumderivate in Frage kommenden Solventien (vgl. insbesondere die langwelligste Absorption von **10–14**).

Die Massenspektren der neutralen Komplexe zeigen in allen Fällen das Molekülion von mittlerer bis geringer Intensität, womit Zusammensetzung, Struktur und Molekülmasse dieser Spezies bewiesen sind. Tab. 2 enthält die wichtigsten Fragmente der homo- bzw. hetero-dimetallierten Vertreter **4** und **7**.

³⁶⁾ A. S. Foust, M. S. Foster und L. F. Dahl, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 5631, 5633 (1969).

³⁷⁾ A. S. Foust und L. F. Dahl, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 7337 (1970).

³⁸⁾ A. N. Nesmeyanov, K. N. Anisimov, N. E. Kolobova und M. Ya. Zakharova, Dokl. Akad. Nauk SSSR **156**, 612 (1964) [C. A. **61**, 5173c (1964)].

Ihr Abbauverhalten wird erwartungsgemäß von der sukzessiven Abgabe der CO-Einheiten bestimmt, als Konkurrenzreaktion wird außerdem die Eliminierung der Methylgruppe beobachtet. Demgegenüber ist der Cyclopentadienylligand weitaus besser gebunden und verbleibt bis zu niederen Massenzahlen am Metallatom. Das Spektrum von **4** zeigt unter den angegebenen Bedingungen die Bildung von $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{W}]_2$ an, das von **7** die der Komplexe **2** und **3** als Folge der bereits diskutierten Symmetrisierungstendenz. Für **7** wurden die von diesen Substanzen resultierenden Peaks in Tab. 2 nicht berücksichtigt. Die experimentell belegte Abstufung der Bindungsstabilität $\text{Cr-Sb} > \text{Mo-Sb}$ (s. Reaktionen) dokumentiert sich in einer deutlich höheren Beteiligung von Bruchstücken mit der erstgenannten Bindungseinheit am Gesamtionenstrom.

Den Herren Prof. Dr. H. Schmidbaur und Prof. Dr. M. Schmidt danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit. Herrn Dipl.-Chem. N. Pelz sind wir für die Aufnahme der Massenspektren zu großem Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

Wegen der Empfindlichkeit der meisten Substanzen wurden alle Arbeiten unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Atmosphäre von gereinigtem Stickstoff durchgeführt. Lösungsmittel und Geräte waren entsprechend vorbehandelt. Die analytischen Bestimmungen wurden von Frau E. Ullrich im Mikrolaboratorium des hiesigen Instituts durchgeführt. Die Schmelzpunkte wurden am Cu-Block ermittelt (geschlossene Kapillare) und sind unkorrigiert.

Die Darstellung von Methylantimondibromid³⁹⁾, $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{MoBr}$ ⁴⁰⁾ und der Carbonyl(π -cyclopentadienyl)metallate $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_2\pi\text{-C}_5\text{H}_5]$ ^{40,41)}, $\text{Na}[\text{M}(\text{CO})_3\pi\text{-C}_5\text{H}_5]$ ($\text{M} = \text{Cr, Mo, W}$)^{40,42)} erfolgte nach gängigen Verfahren.

Homonucleare Methylbis[di- bzw. tricarbonyl(π -cyclopentadienyl)metall]stibine 1–4 und Brom(methyl)[tricarbonyl(π -cyclopentadienyl)molybdänio]stibin (5): Eine Suspension des trockenen Metallats in Cyclohexan (80–100 ml) wird mit der entsprechenden Menge an Methylantimondibromid unter den Bedingungen der Tab. 3 im geschlossenen Kolben behandelt. Nach Beendigung der Reaktion (IR-spektroskopische Verfolgung) wird heiß von Unlöslichem abfiltriert. Beim Erkalten der dunkel gefärbten Lösung kristallisieren die Produkte aus, die, sofern erforderlich, nochmals aus Cyclohexan umkristallisiert werden (= Verfahren II).

Im Falle der thermisch empfindlichen Komplexe **1** und **5** wird das Filtrat i. Vak. zur Trockne gebracht, der Rückstand mehrmals mit kleinen Portionen Pentan (10 ml) extrahiert und das Produkt durch Ausfrieren (-78°C) gewonnen (= Verfahren I).

Heteronucleare Methylbis[tricarbonyl(π -cyclopentadienyl)metall]stibine 7–9: Die halogenfunktionelle Antimon-Übergangsmetallverbindung **5** bzw. **6** wird, wie vorstehend beschrieben, hergestellt und kann nach Entfernen der unlöslichen Bestandteile direkt in Lösung zur Weiterreaktion verwendet werden. Nach Zugabe der zweiten Metallatkomponente wird erneut im verschlossenen Kolben intensiv gerührt. Das Gemisch wird anschließend kurzzeitig auf $50\text{--}60^\circ\text{C}$ erhitzt und rasch filtriert. Das bei Raumtemp. auskristallisierende Produkt wird aus heißem Cyclohexan (50°C) umkristallisiert.

³⁹⁾ G. T. Morgan und G. R. Davies, Proc. Roy. Soc. Ser. A **110**, 523 (1926).

⁴⁰⁾ T. S. Piper und G. Wilkinson, J. Inorg. Nucl. Chem. **3**, 104 (1956).

⁴¹⁾ E. O. Fischer und R. Böttcher, Z. Naturforsch. **10B**, 599 (1955).

⁴²⁾ E. O. Fischer, W. Hafner und H. O. Stahl, Z. Anorg. Allg. Chem. **282**, 47 (1955).

Tab. 3. Ansätze, Reaktionsbedingungen und Ausbeuten bei der Darstellung der Komplexe 1–5

g	Metallat mmol	CH ₃ SbBr ₂ g mmol	Reaktions- dauer (h)	Reaktions- temp. (°C)	Reini- gungs- ver- fahren	Nr.	Produkt g	%
Na[Fe(CO) ₂ π-C ₅ H ₅]	2.81 14.05	1.74 5.87	33	50	I	1	1.13	39.3
Na[Cr(CO) ₃ π-C ₅ H ₅]	1.82 8.12	0.86 2.90	30	70	II	2	0.76	48.9
Na[Mo(CO) ₃ π-C ₅ H ₅]	2.76 10.30	1.45 4.89	33	60	II	3	1.83	59.6
Na[W(CO) ₃ π-C ₅ H ₅]	2.43 6.82	0.75 2.53	27	70	II	4	1.22	60.1
Na[Mo(CO) ₃ π-C ₅ H ₅]	1.00 3.75	1.11 3.75	33	45	I	5	0.71	41.1

Tab. 4. Darstellung der Komplexe 7–9 und Symmetrisierungsprozesse (4) und (4'): Ansätze, Reaktionsbedingungen und Ausbeuten

g	Metallat mmol	CH ₃ SbBr ₂ g mmol	Reaktions- temp. (°C)	Reaktions- dauer (h)	Nr.	Produkt g	%
Na[Mo(CO) ₃ π-C ₅ H ₅]	1.74 6.49	1.93 6.49	45	40			
Na[Cr(CO) ₃ π-C ₅ H ₅]	1.46 6.49		25	50	7	1.52	40.1
Na[W(CO) ₃ π-C ₅ H ₅]	2.02 5.66	1.68 5.66	45	36			
Na[Cr(CO) ₃ π-C ₅ H ₅]	1.27 5.66		25	55	8	1.44	37.9
Na[W(CO) ₃ π-C ₅ H ₅]	2.71 7.61	2.26 7.61	45	36			
Na[Mo(CO) ₃ π-C ₅ H ₅]	2.04 7.61		25	52	9	1.98	36.4
Na[Mo(CO) ₃ π-C ₅ H ₅]	1.74 6.49	1.93 6.49	45	40			
Na[Fe(CO) ₂ π-C ₅ H ₅]	1.30 6.49		25	50	1+3	1.55	42.7
Na[Fe(CO) ₂ π-C ₅ H ₅]	1.00 5.00	1.49 5.03	45	40			
Na[Mo(CO) ₃ π-C ₅ H ₅]	1.34 5.00		25	50	1+3	1.70	38.3

Reaktionen der Bis(metall)methylstibine mit Alkylhalogeniden

1. Dimethylbis[tricarbonyl(π-cyclopentadienyl)wolframio]stibonium-bromid (10) bzw. -jodid (11): Eine Lösung von 0.66 g (0.82 mmol) bzw. 0.38 g (0.47 mmol) des Zweikernkomplexes 4 in 40 ml Äther wird mit der doppelmolaren Menge an Methylbromid (0.16 g, 1.64 mmol) bzw. Methyljodid (0.13 g, 0.95 mmol) 4–5 d bei Raumtemp. gerührt. Der entstandene Niederschlag wird abgefrittet, mehrmals mit 5 ml Äther gewaschen und i. Vak. getrocknet. Zusätzliche Reinigung erfolgt durch Umfällen aus CH₂Cl₂/Äther. Ausb. 0.55 g 10 (75%), Schmp. 140–142°C (Zers.), bzw. 0.37 g 11 (83%), Schmp. 153–155°C (Zers.).

2. *Benzylmethyl- bzw. Äthylmethylbis[tricarbonyl(π -cyclopentadienyl)wolfram]stibonium-bromid (bzw. -jodid) (12 bzw. 13)*: Zu einer äther. Lösung von 0.49 g (0.61 mmol) bzw. 0.52 g (0.65 mmol) **4** wird eine überschüssige Menge an Benzylbromid (0.21 g, 1.22 mmol) bzw. Äthyljodid (0.20 g, 1.30 mmol) gegeben. Danach wird 4 d intensiv gerührt (25°C), das ausgefallene, gelbe Produkt abgetrennt, mit Äther gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 0.29 g **12** (49%), Schmp. 118–120°C (Zers.), bzw. 0.39 g **13** (63%), Schmp. 142–144°C (Zers.).

3. *Dimethylbis[tricarbonyl(π -cyclopentadienyl)molybdänio]stibonium-bromid (14)*

a) *Aus 3 und Methylbromid*: 0.49 g (0.78 mmol) **3** in 40 ml Äther werden mit 0.15 g (1.56 mmol) Methylbromid versetzt. Nach 4tägigem Rühren wird das gelbe, pulverige Reaktionsprodukt abgefrittet, mehrmals mit Äther gewaschen und aus Äther/CH₂Cl₂ umkristallisiert. Ausb. 0.17 g (30%), Schmp. 137–139°C (Zers.). Darüber hinaus werden 65 mg π -C₅H₅(CO)₃MoBr isoliert.

Tab. 5. Summenformeln, Mol.-Massen^{a)} und analytische Daten der Antimon-Übergangsmetallverbindungen **1–5, 7–15** und **18**

Komplex	Summenformel (Mol.-Masse)		Analyse		
	Ber.	Gef.	C	H	Hal ^{b)}
1	C ₁₅ H ₁₃ Fe ₂ O ₄ Sb		Ber. 36.72	2.67	
	490.7	490	Gef. 37.25	2.72	
2	C ₁₇ H ₁₃ Cr ₂ O ₆ Sb		Ber. 37.88	2.43	
	539.0	538	Gef. 37.71	2.41	
3	C ₁₇ H ₁₃ Mo ₂ O ₆ Sb		Ber. 32.57	2.09	
	626.9	630	Gef. 32.84	2.20	
4	C ₁₇ H ₁₃ O ₆ SbW ₂		Ber. 25.44	1.63	
	802.7	802	Gef. 25.69	1.78	
5	C ₉ H ₈ BrMoO ₃ Sb		Ber. 23.41	1.75	17.31
	461.8	462	Gef. 22.99	1.70	16.78
7	C ₁₇ H ₁₃ CrMoO ₆ Sb		Ber. 35.02	2.25	
	583.0	584	Gef. 34.84	2.17	
8	C ₁₇ H ₁₃ CrO ₆ SbW		Ber. 30.43	1.95	
	670.9	670	Gef. 30.82	1.85	
9	C ₁₇ H ₁₃ MoO ₆ SbW		Ber. 28.56	1.83	
	714.8	716	Gef. 28.73	1.92	
10	[C ₁₈ H ₁₆ O ₆ SbW ₂]Br		Ber. 24.08	1.80	8.90
	897.7	—	Gef. 24.58	1.94	8.54
11	[C ₁₈ H ₁₆ O ₆ SbW ₂]J		Ber. 22.89	1.71	13.43
	944.7	—	Gef. 23.13	1.81	14.11
12	[C ₂₄ H ₂₀ O ₆ SbW ₂]Br		Ber. 29.60	2.07	8.21
	973.8	—	Gef. 29.14	1.98	8.57
13	[C ₁₉ H ₁₈ O ₆ SbW ₂]J		Ber. 23.80	1.89	13.24
	958.7	—	Gef. 24.34	1.95	13.99
14	[C ₁₈ H ₁₆ Mo ₂ O ₆ Sb]Br		Ber. 29.95	2.23	11.07
	721.9	—	Gef. 29.67	2.19	11.86
15	[C ₁₁ H ₁₄ CrO ₃ Sb]J		Ber. 26.70	2.85	25.64
	494.9	—	Gef. 26.52	2.72	26.01
18	C ₁₇ H ₁₃ Br ₂ O ₆ SbW ₂		Ber. 21.21	1.36	16.60
	962.6	—	Gef. 20.55	1.13	16.37

^{a)} Massenspektroskopisch bestimmt.

^{b)} Halogenbestimmung nach Volhard.

b) Die zunächst klare Lösung von 0.30 g (0.76 mmol) $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{MoSb}(\text{CH}_3)_2$ und 0.25 g (0.76 mmol) $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{MoBr}$ in ca. 30 ml Äther wird bei Raumtemp. im verschlossenen Kolben gerührt. Nach 4 Tagen werden wie vorstehend 0.25 g **14** (46%) erhalten.

4. *Trimethyl[tricarbonyl(π -cyclopentadienyl)chromio]stibonium-jodid (15)*: 0.30 g (2.12 mmol) Methyljodid und eine Lösung von 0.62 g (1.06 mmol) **7** in 30 ml Äther werden bei Raumtemp. belassen. Der im Verlaufe von 3 d gebildete gelbgrüne Niederschlag wird abgefrittet, gewaschen (Äther) und getrocknet (Vak.). Aus CH_3CN 0.38 g (72%) **15**, Schmp. 120–122°C (Zers.). Aus dem Filtrat werden nach Entfernen des Solvens 0.27 g $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{MoJ}$ isoliert.

Umsetzung von 4 mit äther. HCl-Lösung: 0.55 g (0.69 mmol) **4** in Äther werden mit 1 ml 1 N äther. HCl im verschlossenen Kolben gerührt. Nach Entfernen geringer Mengen unlöslicher Bestandteile wird das Filtrat i. Vak. zur Trockne gebracht. Aus dem festen Rückstand werden bei 50–55°C (10⁻² Torr) 0.22 g Wolframhydrid **17** absublimiert (96%). **16** läßt sich im verbleibenden Produkt nur NMR- und IR-spektroskopisch nachweisen.

Dibrommethylbis[tricarbonyl(π -cyclopentadienyl)wolframio]antimon(V) (18): Zu 0.68 g (0.85 mmol) **4**, suspendiert in 80 ml Cyclohexan, wird im Verlauf von 1 h unter kräftigem Rühren die äquimolare Menge Brom (0.14 g, 0.85 mmol) in 20 ml Cyclohexan getropft (25°C). Das zunächst rotbraune Reaktionsgemisch entfärbt sich rasch, während gleichzeitig das Additionsprodukt als gelbes Pulver ausfällt. Nach Abfiltrieren, mehrmaligem Digerieren mit Cyclohexan sowie intensivem Waschen mit Äther wird **18** i. Vak. getrocknet. Ausb. 0.45 g (55%), ab 58°C Zers.

[325/74]