

## Übergangsmetall-substituierte VB-Elementsysteme, IX<sup>1)</sup>

### Konformative Isomerie von Komplexen mit Antimon-Übergangsmetalleinheiten

Peter Panster und Wolfgang Malisch\*

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

Eingegangen am 30. Mai 1975

Durch Umsetzung von  $(\text{CH}_3)_2\text{SbBr}$  bzw.  $\text{SbBr}_3$  mit  $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_2\pi\text{-C}_5\text{H}_5]$  werden die Antimon-Übergangsmetallkomplexe  $(\text{CH}_3)_2\text{Sb}-\text{Fe}(\text{CO})_2\pi\text{-C}_5\text{H}_5$ ,  $\text{Br}_2\text{Sb}-\text{Fe}(\text{CO})_2\pi\text{-C}_5\text{H}_5$  und  $\text{BrSb}[\text{Fe}(\text{CO})_2\pi\text{-C}_5\text{H}_5]_2$  (1–3) erhalten. 1 und 2 reagieren mit aktivierten Metallcarbonylen zu den verbrückten Zweikernkomplexen  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{SbR}_2-\text{ML}_n$  [ $\text{R} = \text{CH}_3, \text{Br}$ ;  $\text{ML}_n = \text{M}(\text{CO})_5$  ( $\text{Cr}, \text{W}$ ),  $\text{Mn}(\text{CO})_2\pi\text{-C}_5\text{H}_5$ ]. Ebenso ergibt 3 die Dreikernanordnungen  $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe}]_2\text{Sb}(\text{Br})-\text{ML}_n$ , die auch ausgehend von den bromierten Zweikern-Spezies durch Halogen/Metallat-Austausch zugänglich sind. 2 und seine metallkoordinierten Derivate (außer  $\text{ML}_n = \pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn}$ ) zeigen bezüglich der Antimon-Übergangsmetallbindung konformative Isomerie, die bei Raumtemperatur IR-spektroskopisch erfassbar ist. Die Bedeutung sterischer und elektronischer Faktoren für das Auftreten dieser Isomerie werden diskutiert und am strukturell verwandten Bindungssystem  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn}-\text{SbR}_2-\text{Mo}(\text{CO})_3\pi\text{-C}_5\text{H}_5$  ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{Br}$ ) überprüft. Die neuen Element-VB-Übergangsmetallverbindungen werden chemisch und spektroskopisch charakterisiert.

#### Transition Metal Substituted VB Element Systems, IX<sup>1)</sup> Conformational Isomerism of Complexes with Antimony-Transition Metal Bonds

The antimony transition metal complexes  $(\text{CH}_3)_2\text{Sb}-\text{Fe}(\text{CO})_2\pi\text{-C}_5\text{H}_5$ ,  $\text{Br}_2\text{Sb}-\text{Fe}(\text{CO})_2\pi\text{-C}_5\text{H}_5$ , and  $\text{BrSb}[\text{Fe}(\text{CO})_2\pi\text{-C}_5\text{H}_5]_2$  (1–3) are obtained by the reaction of  $(\text{CH}_3)_2\text{SbBr}$  or  $\text{SbBr}_3$  with  $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_2\pi\text{-C}_5\text{H}_5]$ . 1 and 2 react with activated metal carbonyls to yield the bridged dinuclear species  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{SbR}_2-\text{ML}_n$  [ $\text{R} = \text{CH}_3, \text{Br}$ ;  $\text{ML}_n = \text{M}(\text{CO})_5$  ( $\text{Cr}, \text{W}$ ),  $\text{Mn}(\text{CO})_2\pi\text{-C}_5\text{H}_5$ ]. Analogously 3 gives trinuclear arrangements  $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe}]_2\text{Sb}(\text{Br})-\text{ML}_n$ , which are also available by halogen/metal exchange starting with bromine substituted dinuclear compounds. 2 and its metal coordinated derivatives (excluding  $\text{ML}_n = \pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn}$ ) display conformational isomerism at room temperature with respect to the antimony transition metal bond, which can be proved on the basis of i.r. spectroscopy. The importance of steric and electronic factors for the existence of this isomerism is discussed and examined on the structurally related bonding system  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn}-\text{SbR}_2-\text{Mo}(\text{CO})_3\pi\text{-C}_5\text{H}_5$  ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{Br}$ ). The new element VB-transition metal compounds have been characterized chemically and spectroscopically.

Siliciumkomplexe des Typs  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{SiR}_2\text{R}'$  ( $\text{R} = \text{Halogen}$ ) zeigen doppelt soviel Carbonylvalenzschwingungsabsorptionen als dies aufgrund der Komplexsymmetrie

<sup>1)</sup> W. Malisch und P. Panster, J. Organomet. Chem. 99, 421 (1975).

voraussagbar ist<sup>2-4</sup>). IR-spektroskopische Untersuchungen klärten diese Erscheinung zweifelsfrei als Konsequenz einer konformativen Isomerie bedingt durch eine beschränkte Drehbarkeit der Silicium-Übergangsmetallbindung<sup>2, 5, 6</sup>). Entsprechende Beobachtungen an den strukturell verwandten Komplexen  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnL}^{7-10}$ ,  $\pi\text{-C}_6\text{H}_6(\text{CO})_2\text{CrL}^{8, 9}$ ,  $\pi\text{-C}_3\text{H}_5(\text{CO})_2\text{CoL}^{11}$  und  $\pi\text{-C}_7\text{H}_9(\text{CO})\text{FeLX}^{12}$  (L = SR<sub>2</sub>, P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, P(OR)<sub>3</sub>, C(OCH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; X = Cl, Br, I) wurden teilweise im Sinne einer vergleichbaren Rotationsisomerie um die M-L-Bindung interpretiert, teilweise aber auch einer Rotationsbehinderung innerhalb des Ligandensystems zugeschrieben<sup>9, 11</sup>).

Analoge Verhältnisse wie bei obigen Silyl-Metallverbindungen und somit die Möglichkeit zum Nachweis dieser konformativen Isomerie sind sowohl für die freie Form von VB-Elementverbindungen mit den gleichen Übergangsmetallsubstituenten zu erwarten – R' repräsentiert nun das freie Elektronenpaar – als auch für deren koordinierten Zustand:  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe}-\bar{\text{E}}\text{R}_2$  bzw.  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{ER}_2-\text{ML}_n$ . Dieses Phänomen, das wegen der engen strukturellen Beziehung ebenfalls an R'R<sub>2</sub>E-substituierten Dicarbonyl(cyclopentadienyl)mangan-Komplexen auftreten sollte, wurde für den arsen-verbundenen Zweikernkomplex  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{Mo}-\text{As}(\text{CH}_3)_2-\text{Cr}(\text{CO})_5$  pauschal aus dem Auftreten einer zu hohen Zahl von CO-Absorptionen abgeleitet<sup>13</sup>). Eine Angabe bevorzugter Konformerer ist hier jedoch weit weniger leicht möglich. Für Metallderivate des VB-Elements Antimon gibt es dagegen überhaupt noch keine diesbezüglichen Hinweise.

## Präparative Befunde

### $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe}$ -substituierte Stibine

Ähnlich wie Komplexe mit Antimon-VIA-Übergangsmetalleinheiten<sup>1, 14, 15</sup>) sind auch Vertreter mit der metallischen Gruppierung  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe}$  leicht nach (1) unter den für Metallierungsprozesse an den Hauptgruppenelementen Silicium<sup>3, 16, 17</sup>), Phosphor<sup>18</sup>) und Arsen<sup>19</sup>) angewandten Bedingungen (25–70°C, Cyclohexan) darstellbar. Der Antimon-Eisenkomplex 1 ist infolge thermischer und solvolytischer Anfälligkeit, die vornehmlich zu  $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe}]_2$  führt, schwieriger zu isolieren als die Chrom-, Molybdän- und Wolfram-Homologen<sup>1</sup>). Ursache hierfür dürfte der aus der Nucleophilie-

<sup>2</sup>) W. Jetz und W. A. G. Graham, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 2773 (1967).

<sup>3</sup>) W. Malisch und M. Kuhn, Chem. Ber. **107**, 979, 2835 (1974).

<sup>4</sup>) W. Malisch, Chem. Ber. **107**, 3835 (1974).

<sup>5</sup>) J. Dalton, Inorg. Chem. **10**, 1822 (1971).

<sup>6</sup>) J. Dalton, Inorg. Chem. **11**, 914 (1972).

<sup>7</sup>) I. S. Butler und T. Sawai, Inorg. Chem. **12**, 1994 (1973).

<sup>8</sup>) H. J. Beck, E. O. Fischer und C. G. Kreiter, J. Organomet. Chem. **26**, C 41 (1971).

<sup>9</sup>) D. A. Brown, H. J. Lyons und R. A. Manning, Inorg. Chim. Acta **4**, 428 (1970).

<sup>10</sup>) W. Ehrl und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **105**, 1471 (1972).

<sup>11</sup>) H. L. Clarke und N. J. Fitzpatrick, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **9**, 75 (1973).

<sup>12</sup>) T. W. Beall und L. W. Houk, Inorg. Chem. **11**, 915 (1972).

<sup>13</sup>) W. Ehrl und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **106**, 2550 (1973).

<sup>14</sup>) W. Malisch und P. Panster, Chem. Ber. **108**, 700 (1975).

<sup>15</sup>) W. Malisch und P. Panster, Z. Naturforsch. **30B**, 229 (1975).

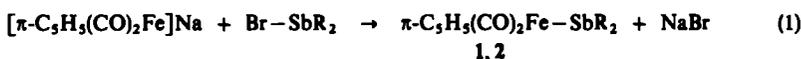
<sup>16</sup>) W. Malisch und P. Panster, Chem. Ber. **108**, 2554 (1975).

<sup>17</sup>) W. Malisch, J. Organomet. Chem. **82**, 185 (1974).

<sup>18</sup>) W. Malisch und M. Kuhn, J. Organomet. Chem. **73**, C 1 (1974).

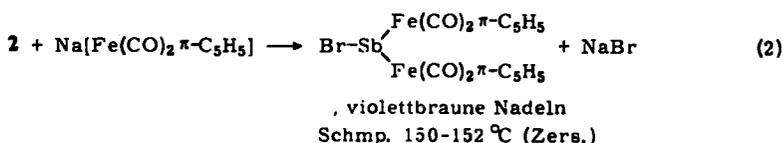
<sup>19</sup>) W. Malisch und M. Kuhn, Angew. Chem. **86**, 51 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 84 (1974).

stärke des Anions<sup>20)</sup> folgende, elektronenreichere Charakter der Eisengruppierung sein, der bei der unmittelbaren Nachbarschaft der beiden basischen Zentren Antimon und Übergangsmetall zwangsläufig zu einer erhöhten Labilisierung des Metall-Metalloid-systems führt. Diese Vorstellung wird gestützt durch die Umkehrung dieser metall-abhängigen Stabilitätsfolge bei den Vertretern der Element-IVB-Übergangsmetallreihe.



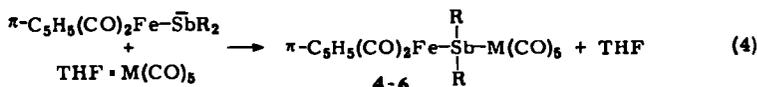
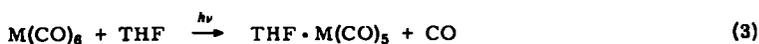
	R		Schmp.
1	CH <sub>3</sub>	rotes Öl	12–14°C
2	Br	orange gelbe Nadeln	144–145°C (Zers.)

Die Antimon-Brom-Funktion in 2 ist für einen weiteren Metallierungsprozeß hinreichend aktiv, der 3 als ein weiteres Stibin vom R'R<sub>2</sub>E-Typ liefert<sup>21, 22)</sup>.



### Koordinative Fixierung der metallierten Stibine

Übergangsmetallierte VB-Elementverbindungen mit freier Donorfunktion stellen einen neuartigen Ligandtyp dar, dessen koordinative Fixierung an ein Übergangsmetallzentrum einen einfachen Zugang zu elementbasen-verbrückten Mehrkernkomplexen garantiert<sup>10)</sup>. Bei Verwendung genügend aktivierter Metallcarbonyle entwickeln auch noch Übergangsmetall-Stibine mit reduzierter Nucleophilie<sup>15)</sup> – dies kommt auch in Gleichung (4)



Komplex	Farbe	Schmp.
4 $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe-Sb}(\text{CH}_3)_2\text{-Cr}(\text{CO})_5$	hellbraun	59–61°C
5 $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe-SbBr}_2\text{-Cr}(\text{CO})_5$	rot	88–90°C (Zers.)
6 $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe-SbBr}_2\text{-W}(\text{CO})_5$	braungelb	91–93°C (Zers.)
7 $\text{H}_3\text{C-SbBr}_2\text{-W}(\text{CO})_5$	braungelbe Nadeln	85–87°C (Zers.)

<sup>20)</sup> R. E. Dessy, R. L. Pohl und R. B. King, J. Amer. Chem. Soc. 88, 5121 (1966).

<sup>21)</sup> 2 und 3 wurden bereits als Nebenprodukte eines anderen Reaktionsprinzips erwähnt, allerdings ohne Angabe von Kenngrößen: W. R. Cullen, D. J. Patmore, J. R. Sams, M. J. Newlands und L. K. Thompson, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1971, 952.

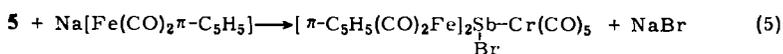
<sup>22)</sup> W. R. Cullen, D. J. Patmore und J. R. Sams, Inorg. Chem. 12, 867 (1973).

zum Ausdruck – eine Bereitschaft zur Koordination. Darstellung des aktiven Komplexes und Ligandsubstitution werden wegen der photolytischen Empfindlichkeit der freien Antimon-Basen<sup>1)</sup> zweckmäßig getrennt durchgeführt.

Zur Abschätzung des Einflusses der Übergangsmetallgruppierung auf die Ligandeneigenschaften von Stibinen setzten wir auch Methylantimondibromid analog zu (4) und unter den dort angewandten Bedingungen unter Bildung von 7 um.

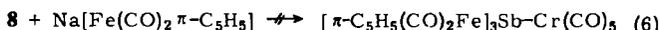
Ein Vergleich der in diesem sowie im Fall von 6 erzielten Ausbeute (25 bzw. 58%) weist die verbrückten Zweikernanordnungen als energetisch äußerst günstige Gebilde aus. Der Ersatz der Methyleinheit durch die Eisengruppierung verbessert danach die Koordinationsfähigkeit des Antimonatoms, äußert sich allerdings nicht in einem entsprechend unterschiedlichen  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Acceptorverhältnis der VB-Elementliganden von 6 und 7 (vgl. Spektroskopische Eigenschaften).

Antimon-verbrückte Spezies mit höherem Metallierungsgrad sind, ausgehend von den bromierten Zweikernkomplexen, durch Metallierung der Elementbrücke erhältlich.



8, schwarze Nadeln

Schmp. 176–178°C (Zers.)



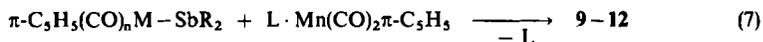
Die für einen brauchbaren Umsatz notwendigen Parameter in (2) und (5) sind praktisch identisch, eine Koordination des bromierten Metallstibins 2 im obigen Sinne ist somit ohne größere Auswirkung auf dessen Verhalten in Metallierungsreaktionen. Eine weitere Metallgruppeneinführung ist in Cyclohexan bei Raumtemperatur nicht mehr zu erreichen. Schärfere Bedingungen (60°C/3 Tage) führen zur Zersetzung der permetallierten Anordnung unter hauptsächlichlicher Bildung von  $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe}]_2$ .

Um unsere Untersuchungen zur konformativen Isomerie an Antimon-Übergangsmetalleinheiten auf eine möglichst breite Basis zu stellen, versuchten wir die Synthese weiterer Metallkomplexe, für die ein derartiges Phänomen zu erwarten war. Aussichtsreich erschienen uns dabei Derivate des  $\pi\text{-C}_3\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn}$ -Systems, in denen das Stibin als formaler Zweielektronendonator fungiert –  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn} \leftarrow |\text{SbR}_2\text{R}'$  – und die infolge ihrer elektronischen Beziehung eine starke Ähnlichkeit in ihren Bindungsverhältnissen zu den Eisenkomplexen  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe} \leftarrow \text{SbR}_2\text{R}'$  aufweisen sollten.

Zur Überprüfung dieser Hypothese führten wir zunächst, um für möglichst einfache Verhältnisse zu sorgen, Molybdän-Stibine ein, außerdem aber auch die Eisen-Elementbasen dieser Arbeit. Letztere sollten Komplexe mit mehreren im Sinne der angesprochenen konformativen Isomerie wirksamen Antimon-Übergangsmetalleinheiten liefern. Als aktive Metall-Spezies wurde der Tetrahydrofuran-Mangan- bzw. bei den schwächer basischen Ligandsystemen der Cyclohepten-Mangankomplex eingesetzt, dessen Olefinligand nach kinetischen Messungen eine gute Austrittsgruppe ist<sup>23)</sup>, was auch der von uns in einem Fall direkt geführte Vergleich an Hand seiner Produktausbeuten belegt (vgl. exp. Teil).

<sup>23)</sup> R. J. Angelici und W. Loewen, Inorg. Chem. 6, 682 (1967).

Die Manganabkömmlinge fallen unabhängig vom Metallierungsgrad und der Natur der metallischen Zentren in Form tiefschwarzer Kristalle an. Sie lösen sich in THF mit grüner Farbe und sind auch an der Luft einige Zeit stabil. **11** und **12** sind als isoelektronische Systeme zu bereits bekannten Eisen-Stiboniumkationen<sup>24, 25)</sup> von besonderem Interesse.



Metallstibin	L	Nr.	Brückenkomplex Schmp. (Zers.)
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{Mo}-\text{Sb}(\text{CH}_3)_2$	THF	$\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{Mo}-\text{Sb}(\text{CH}_3)_2-\text{Mn}(\text{CO})_2\pi\text{-C}_5\text{H}_5$ <b>9</b>	127–129 °C
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{Mo}-\text{SbBr}_2$	THF bzw. $\text{C}_7\text{H}_{12}$	$\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{Mo}-\text{SbBr}_2-\text{Mn}(\text{CO})_2\pi\text{-C}_5\text{H}_5$ <b>10</b>	153–155 °C
<b>2</b>	$\text{C}_7\text{H}_{12}$	$\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{SbBr}_2-\text{Mn}(\text{CO})_2\pi\text{-C}_5\text{H}_5$ <b>11</b>	ab 147 °C Zers.
<b>3</b>	THF	$[\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe}]_2\text{SbBr}-\text{Mn}(\text{CO})_2\pi\text{-C}_5\text{H}_5$ <b>12</b>	193–195 °C

## Spektren

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren zeigen die für eine Koordination der Metallstibine zu erwartende Verschiebung der Cyclopentadienylresonanz zu niederen Feldstärken. Eine Zuordnung dieser Signale in Abhängigkeit vom Charakter des Übergangsmetallatoms bei Anwesenheit mehrerer solcher Gruppierungen erfolgte unter Zuhilfenahme der Werte der entsprechenden einfachen Anordnungen.

Besonders aufschlußreich hinsichtlich der Struktur der Antimon-Metallkomplexe sind in den IR-Spektren Zahl, Lage und Intensität der Absorptionen im Bereich der terminalen Carbonylvalenzschwingungen. Die für die Carbonylmetallfragmente  $\text{M}(\text{CO})_2\pi\text{-C}_5\text{H}_5$  (M = Fe, Mn),  $\text{M}(\text{CO})_3\pi\text{-C}_5\text{H}_5$  und  $\text{M}(\text{CO})_5$  generell gefundene maximal mögliche Anzahl von IR-Absorptionen weist auf eine niedere Symmetrie hin.

Im Falle der Pentacarbonylmetallgruppierung bedeutet dies eine beträchtliche Abweichung von der sonst, bei einer vereinfachenden Betrachtung der CO-Liganden als Massenpunkte<sup>26)</sup>, im allgemeinen gültigen Symmetrie  $\text{C}_{4v}$ , ein Befund, der auf den symmetrierniedrigenden Charakter der räumlich anspruchsvollen Übergangsmetallgruppierungen zurückgeht. Koordinative Beanspruchung des Sb-Elektronenpaars führt zu einer hochfrequenten Verschiebung der  $\nu\text{CO}$ -Werte des Metallstibins, entsprechend einer nunmehr reduzierten Elektronendichte an dessen metallischem Zentrum.

In gleicher Weise äußert sich das gegenüber den Methyleinheiten deutlich höhere Acceptorvermögen der Bromatome, während der Methyl/Metallgruppenersatz (**7** → **6**) keine gravierende Veränderung der Lage der  $\text{M}(\text{CO})_5$ -Banden verursacht und für den

<sup>24)</sup> *Trinh-Toan* und *L. F. Dahl*, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 2654 (1971).

<sup>25)</sup> *W. Malisch* und *P. Panster*, Angew. Chem. **86**, 708 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 670 (1974).

<sup>26)</sup> *L. E. Orgel*, Inorg. Chem. **1**, 25 (1962).

Tab. 1.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren<sup>a)</sup> und Carbonylvalenzschwingungswerte<sup>b)</sup> der Antimon-Übergangsmetallsysteme 1 – 12

Nr.	$\delta_{\text{C}_3\text{H}_5}$	$^1\text{H-NMR}$ $\delta_{\text{CH}_3}$	Solvens	Infrarotdaten $\nu_{\text{CO}}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]								
1	4.15 (s, 5H)	1.21 (s, 6H)	$\text{C}_6\text{H}_{12}$	1997 (sst)	1949 (sst)							
2	3.98 (s)		$\text{CS}_2$ <sup>c)</sup>	2027 (sst)	2016 (m)	1984 (sst)	1972 (m)					
3	4.35 (s)		$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	2018 (sst)	1988 (st)	1959 (st)						
4	4.22 (s, 5H)	1.35 (s, 6H)	$\text{C}_6\text{H}_{12}$	2014 (st)	1975 (st)	$\pi\text{-C}_3\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe}$		2050 (m)	1963 (s)	1945 (st)	1929 (sst)	
5	4.15 (s)		$\text{C}_6\text{H}_{12}$	2049 (st)	2041 (m)	2013 (st)	2006 (m)	2073 (st)	1976 (sst)	1966 (st)	1953 (st)	1941 (st)
6	4.03 (s)		$\text{C}_6\text{H}_{12}$	2046 (st)	2038 (m)	2009 (st)	2002 (m)	2079 (st)	1967 (sst)	1963 (Sch)	1951 (st)	1939 (st)
7		1.68 (s)	$\text{C}_6\text{H}_{12}$					2087 (m)	1982 (st)	1975 (Sch)	1967 (sst)	1956 (sst)
8	4.51 (s)		THF	2022 (st)	2008 (st)	1984 (st)	1966 (st)	2054 (m)	1973 (st)	1935 (Sch)	1926 (sst, br)	

Tab. 1 (Fortsetzung)

Nr.	<sup>1</sup> H-NMR		Solvens	Infrarotdaten					
	δ C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	δ CH <sub>3</sub>		π-C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> (CO) <sub>3</sub> Mo		π-C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> (CO) <sub>2</sub> Mn			
9	4.35	1.42	C <sub>6</sub> H <sub>1,2</sub>	2010	1950	1944	1927	1917	1869
	(s, 5H, Mn)	(s, 6H)		(sst)	(Sch)	(m)	(sst)	(st)	(st)
10	4.79		THF	2040	1976	1962		1962	1895
	(s, 5H, Mo)			(st)	(Sch)	(sst, br)		(sst, br)	(m, br)
	4.81			2041	1981	1965		1953	1941
	4.37		CS <sub>2</sub>	(sst)	(m)	(sst)		(Sch)	1888
	(s, 5H, Mn)								(m)
11	4.40		THF	π-C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> (CO) <sub>3</sub> Fe					
	(s, 5H, Fe)			2041	2001			1942	1888
	4.30			(sst)				(sst)	(sst)
	(s, 5H, Mn)			2044	2005			1941	1887
			CS <sub>2</sub>	(sst)	(sst)			(sst)	(sst)
12	4.59		THF	[π-C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> (CO) <sub>2</sub> Fe] <sub>2</sub> Sb(Br)					
	(s, 10H)			2019	2002	1973	1958	1914	1862
	4.63			(st)	(sst)	(sst)	(Sch)	(st)	(st)
	(s, 5H)			2021	2001	1976	1959	1915	1864
			CS <sub>2</sub>	(st)	(st)	(sst)	(st)	(sst)	(sst)

<sup>a)</sup> Lösungsmittel C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>. Chemische Verschiebungen in ppm ausnahmslos zu niederen Feldstärken, bezogen auf den Standard (TMS int.). Multiplizitäten und relative Intensitäten in Klammern.

<sup>b)</sup> 0,1-mm-NaCl-Küvetten; Polystyrol-Eichung (1601,4 cm<sup>-1</sup>) (sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, Sch = Schulter, br = breit).

<sup>c)</sup> CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; 2025 (sst), 1980 (sst).

metallierten Liganden lediglich ein geringfügig höheres  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Acceptorverhältnis anzeigt.

Bei 1–12 tritt beim Übergang von den methylierten zu den halogenierten Systemen eine Verdoppelung der  $\nu$ CO-Banden der Struktureinheit  $M(\text{CO})_2\pi\text{-C}_5\text{H}_5$  im Stibin 2, in den koordinierten Derivaten 5 und 6 sowie im Manganabkömmling 10 auf (vgl. Tab. 1 und Abb. 2). Dies gestattet nun, ungeachtet der hohen Komplexität der Spektren der Zweikernkomplexe, eine exakte Zuordnung der  $\nu$ CO-Werte zu den entsprechenden Metallcarbonylfragmenten. Eine Bandenverdopplung findet sich allerdings nur im gelösten Zustand, in Cyclohexan (5, 6) bzw.  $\text{CS}_2$  (2, 10), die als einzige der untersuchten Solventien im Falle der bromierten Antimon-Übergangsmetallspezies gleichzeitig hinreichende Löslichkeit und brauchbare Bandenauflösung ergeben. In anderen Medien (THF,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$  usw.) geben sich die kritischen Banden, bekannten Solvenseffekten zufolge<sup>27)</sup>, nur noch durch eine auffallend breite Form zu erkennen.

Die beschriebene Bandenverdopplung werten wir als Indiz für eine konformative Isomerie dieser Antimon-Übergangsmetallkomplexe, hervorgerufen durch eine beschränkte Drehbarkeit der VB-Element-Metallbindung. Ähnlich wie bei Silicium-Übergangsmetallsystemen vergleichbarer Konstitution<sup>2-4, 16, 28, 29)</sup> ergeben sich auch hier für die Liganden der tetraedrischen Zentralatome mehrere Möglichkeiten der gegenseitigen Einstellung, eine symmetrische (13, 13', Punktgruppe  $C_2$ ;  $A' + A''$ ) und zwei zueinander spiegelbildliche, unsymmetrische (14, 14', Punktgruppe  $C_1$ ;  $A^{(1)} A^{(2)}$ ), die sich gemäß den Darstellungen in der Newman-Projektion (Abb. 1) durch eine Drehung des  $\text{SbBr}_2$ - bzw.  $\text{SbBr}_2\text{-ML}_n$ -Teils um  $120^\circ$  ineinander überführen lassen und in denen den Kohlenmonoxideinheiten eine unterschiedliche chemische Umgebung zukommt.

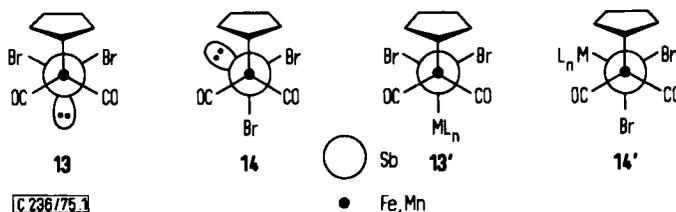


Abb. 1. Newman-Projektion der Konformeren des Metallstibins 2 (13, 14) und der Antimon-Brückenkomplexe 5, 6 und 10 (13', 14')

Ausschlaggebend für die IR-spektroskopische Erfassbarkeit einer solchen Isomerie, für die sich NMR-spektroskopisch auch bei tiefen Temperaturen keinerlei Hinweise ergeben (2;  $-80^\circ\text{C}$ ;  $[\text{D}_6]$ Aceton), ist – und dies leiten wir aus der beobachteten Substituentenabhängigkeit ab – die Größe der VB-Element-Übergangsmetallbindung der konformativ wirksamen Einheit. Danach tritt offenbar nur bei einer drastischen induktiven Bindungsverkürzung<sup>30)</sup> die von Dalton<sup>5)</sup> im Zusammenhang mit Silyl-

<sup>27)</sup> C. C. Barraclough, J. Lewis und R. S. Nyholm, J. Chem. Soc. 1961, 2582.

<sup>28)</sup> R. B. King, K. H. Pannell, C. R. Bennett und M. Ishaq, J. Organomet. Chem. 19, 327 (1969).

<sup>29)</sup> C. S. Cundy und M. F. Lappert, J. Organomet. Chem. 57, C 72 (1973).

<sup>30)</sup> Anhaltspunkte hierfür finden sich in der IVB-Element-Übergangsmetallreihe, z. B. R. F. Bryan, P. T. Greene, G. A. Melson und P. F. Stokely, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1969, 722; R. F. Bryan, J. Chem. Soc. A 1967, 192.

komplexen diskutierte Einflußnahme der restlichen Hauptgruppenelementliganden auf den Bindungszustand der CO-Einheiten der  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{M}$ -Gruppierung auf.

Diese Auffassung wird durch die folgenden Befunde wahrscheinlich gemacht.

1. Die Einführung metallischer Gruppierungen von gegenüber dem Bromatom größerem Raumbedarf und höherer Masse ist ohne sichtbare Auswirkung.

2. Die unmittelbare Gegenüberstellung einer Sb–Mn- und einer Sb–Mo-Einheit in **10** ergibt nur für die erstgenannte Gruppierung den diskutierten Effekt, was aus den unterschiedlichen kovalenten Übergangsmetallradien verständlich wird (Mn: 1.46 Å<sup>31)</sup>; Mo: 1.61 Å<sup>32)</sup>).

3. Komplexe der Form  $(\text{CF}_3)_2\text{CF}-\text{FeCO}(\text{L})\pi\text{-C}_5\text{H}_5$  zeigen hauptsächlich aufgrund einer bindungsverkürzenden  $d\pi_{(\text{Fe})} \rightarrow \sigma^*_{(\text{C})}$  Stabilisierung rotationsbedingte Isomerie<sup>30a)</sup>.

Schwierigkeiten bereitet die Interpretation der IR-Resultate von **11**, nimmt man nicht von vorneherein das Vorliegen eines einzigen Konformeren an. Diese Vorstellung wäre auch in Einklang mit der für analoge schwefelverbrückte Anordnungen aus der NMR-spektroskopischen Nachweisbarkeit ableitbaren, hohen Tendenz zur konformativen Isomerie<sup>10)</sup>.

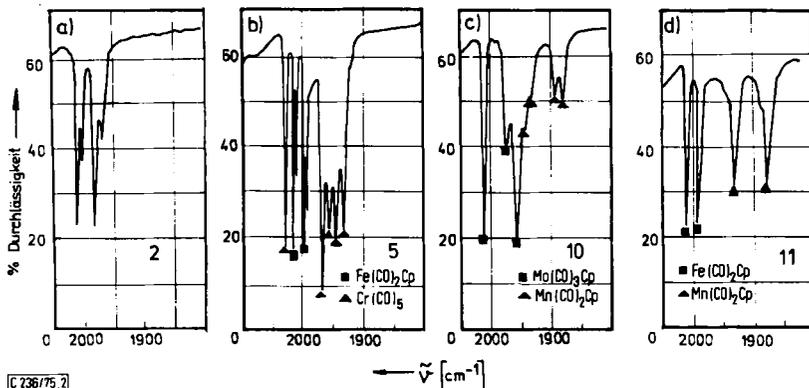


Abb. 2. IR-Spektren der Komplexe  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{SbBr}_2$  (**2**) (a),  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{SbBr}_2-\text{Cr}(\text{CO})_5$  (**5**) (b),  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{Mo}-\text{SbBr}_2-\text{Mn}(\text{CO})_2\pi\text{-C}_5\text{H}_5$  (**10**) (c) und  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{SbBr}_2-\text{Mn}(\text{CO})_2\pi\text{-C}_5\text{H}_5$  (**11**) (d) im Carbonylvalenzschwingungsbereich, aufgenommen in  $\text{CS}_2$  (a, c, d) bzw.  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  (b)

Das Isomerenverhältnis von **2** [ca. 7 : 3, theoretisch: 2 (unsymm.) : 1 (symm.)] gleicht praktisch dem beim Siliciumkomplex  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{SiCH}_3\text{Cl}_2$  gefundenen<sup>2, 5, 6)</sup>. Das Rotamere geringerer Häufigkeit erscheint nun aber bei tieferen Wellenzahlen. Dieselbe Intensitätsfolge gilt bei einer verminderten Frequenzaufspaltung und etwas ausge-

<sup>30a)</sup> R. B. King, R. N. Kapoor und K. H. Pannell, *J. Organomet. Chem.* **20**, 187 (1969).

<sup>31)</sup> L. F. Dahl und R. E. Rundle, *Acta Crystogr.* **16**, 419 (1963).

<sup>32)</sup> F. C. Wilson und D. P. Shoemaker, *J. Chem. Phys.* **27**, 809 (1957).

gleichenerem Konformerungsverhältnis (ca. 6:4) auch für den koordinierten Zustand. Beim Manganderivat **10** liegen beide Rotameren mit nahezu gleicher Häufigkeit vor. Der Versuch, eine Zuordnung der Absorptionen zu den einzelnen Rotameren anhand der  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ -Satellitenbanden zu treffen, scheiterte an einer zu geringen Löslichkeit.

Um Vorstellungen über das Donor/Acceptorverhalten übergangsmetallierter Stibine zu erhalten, haben wir die  $\nu\text{CO}$ -Kraftkonstanten von Antimon-verbrückten Mehrkernkomplexen der  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn}$ -Reihe nach *Cotton* und *Kraihanzel*<sup>33)</sup> näherungsweise bestimmt. Trotz des grob vereinfachenden Charakters dieses Verfahrens sollten die errechneten Werte (vgl. Tab. 2) die relative Abstufung dieser Größe für die angegebenen Metallstibine wiedergeben. Danach kommt VB-Elementbasen dieses Typs ein ausgeprägtes Donorvermögen zu<sup>34)</sup>, das sich durch die Substituentenwechsel  $\text{Br}/\text{CH}_3$ ,  $\text{Br}/\text{Fe}$ ,  $\text{Cr}/\text{W}$  und  $\text{Mo}/\text{Fe}$  zum Teil beträchtlich steigern läßt.

Tab. 2. Kraftkonstanten Metallstibin-substituierter  $\text{Mn}(\text{CO})_2\pi\text{-C}_5\text{H}_5$ -Komplexe

L	$k[\text{mdyn}/\text{Å}]$	L	$k[\text{mdyn}/\text{Å}]$
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{Mo} - \text{Sb}(\text{CH}_3)_2$	14.47	$[\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe}]_2\text{SbBr}$	14.40
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{Mo} - \text{SbBr}_2$	15.02	$[\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{Cr}]_2\text{SbCH}_3$ <sup>35)</sup>	14.34
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe} - \text{SbBr}_2$	14.81	$[\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{W}]_2\text{SbCH}_3$ <sup>35)</sup>	14.23

Die *Massenspektren* zeigen ausnahmslos den Mol.-Peak mit einer, besonders bei Komplexen höherer Mol.-Masse, nur geringen Intensität. Dominierender Prozeß ist die CO-Fragmentierung. VB-Element-Übergangsmetallspaltungen laufen vorzugsweise an den koordinativ gebildeten Einheiten ab und sind mit der Rückbildung des Ausgangscarbonyls  $\text{M}(\text{CO})_6$  bzw.  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$  verbunden.

Herrn Prof. Dr. *M. Schmidt* sind wir für die großzügige Gewährung von Institutsmitteln zu großem Dank verpflichtet. Herrn Dipl.-Chem. *N. Pelz* danken wir für die Aufnahme der Massenspektren.

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter strengstem Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit unter einer Atmosphäre von getrocknetem und nachgereinigtem Stickstoff durchgeführt. Geräte und Lösungsmittel waren entsprechend vorbehandelt. Die C,H-Analysen fertigte Frau *E. Ullrich* im Mikrolaboratorium des hiesigen Instituts an einem Gerät der Fa. F. & M. (Automat 185) an.

<sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Varian T 60. – Massenspektren: Varian MAT-SM 1-BH. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 457. – Schmelzpunkte: Cu-Block (geschlossene Kapillare), unkorrigiert.

<sup>33)</sup> *F. A. Cotton* und *C. S. Kraihanzel*, *J. Amer. Chem. Soc.* **84**, 4432 (1962).

<sup>34)</sup> *J. Müller*, *K. Fenderl* und *B. Mertschen*, *Chem. Ber.* **104**, 700 (1971).

<sup>35)</sup> *W. Malisch* und *P. Panster*, *Chem. Ber.* **108**, 716 (1975).

Dimethylantimonbromid<sup>36)</sup>, Methylantimonbromid<sup>36)</sup>, Antimontribromid<sup>37)</sup>,  $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_2\pi\text{-C}_5\text{H}_5]$ <sup>38, 39)</sup>,  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{Mo-SbR}_2$  ( $\text{R} = \text{CH}_3$ <sup>1)</sup>,  $\text{R} = \text{Br}$ <sup>15)</sup>), die THF-Komplexe der Metallcarbonyle  $\text{M}(\text{CO})_6$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$ )<sup>40)</sup>,  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ <sup>41, 42)</sup> sowie der  $\pi$ -Olefin-Komplex  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{C}_7\text{H}_{12}$ <sup>42)</sup> wurden nach Literaturangaben dargestellt.

1. *Metallierung von Dimethylantimonbromid und Antimontribromid mit Natrium[dicarbonyl( $\pi$ -cyclopentadienyl)ferriat]*: Eine feine Suspension der Antimonverbindungen in Cyclohexan wird mit der in Tab. 3 angegebenen Menge an trockenem, gut zerkleinertem  $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_2\pi\text{-C}_5\text{H}_5]$  versetzt und das Gemisch unter den angegebenen Bedingungen behandelt. Dann wird vom Natriumbromid und unumgesetzten Metallat abgefrittet und die Lösung i. Vak. zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird entweder destilliert (1, Sdp. 70–75°C/0.01 Torr) oder aus siedendem Cyclohexan umkristallisiert (2, 3).

Tab. 3. Ansätze, Reaktionsbedingungen und Ausbeuten bei den Metallierungsreaktionen

Antimon- halogenid g	mmol	Na[Fe(CO) <sub>2</sub> π-C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ]		Reaktions- temp. (°C) dauer (h)	Produkt	
		g	mmol		g	%
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SbBr				25	[Dicarbonyl(π-cyclopentadienyl)-ferrio]dimethylstibin (1)	
2.20	9.50	1.90	9.50	48	1.61	51.5
SbBr <sub>3</sub>				65	Dibrom[dicarbonyl(π-cyclopentadienyl)ferrio]stibin (2)	
2.76	7.65	1.53	7.65	46	1.43	40.8
<b>2</b>				25	Brombis[dicarbonyl(π-cyclopentadienyl)ferrio]stibin (3)	
0.52	1.13	0.23	1.13	48	0.36	57.2

2. *Darstellung der Antimon-verbrückten Mehrkernkomplexe 4–12*: Eine Lösung des Metallcarbonylkomplexes in THF (ca. 60 ml) wird unter starkem Rühren bei 25°C [ $\text{M}(\text{CO})_6$ ] bzw. 0°C [ $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ ] mit UV-Licht (Quarzlampe Q 150 Hanau) bestrahlt. Nach Freisetzung der berechneten Menge Kohlenmonoxid wird die gelöste THF-Metallcarbonylverbindung mit einer Lösung des metallierten Stibins im gleichen Solvens versetzt. Dann wird etwa 2–3 Tage bei Raumtemp. gerührt, unlösliches abfiltriert und das klare Filtrat i. Vak. bis zur Trockne eingengt; hierbei sublimiert gleichzeitig Metallhexacarbonyl ab. Der dunkle Rückstand wird mit den in Tab. 4 angegebenen Solventien heiß extrahiert und die beim Abkühlen auskristallisierende Metallstibin-substituierte Koordinationsverbindung nach Abtrennung vom Solvens i. Vak. getrocknet. Beim Einsatz von  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{Mn}(\text{CO})_2\pi\text{-C}_5\text{H}_5$  wurden analog verfahren.

<sup>36)</sup> G. T. Morgan und G. R. Davies, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A 110, 523 (1926).

<sup>37)</sup> G. Brauer, Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, S. 545, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1960.

<sup>38)</sup> T. S. Piper und G. Wilkinson, J. Inorg. Nucl. Chem. 3, 104 (1956).

<sup>39)</sup> E. O. Fischer und R. Böttcher, Z. Naturforsch. 10B, 600 (1955).

<sup>40)</sup> W. Strohmeier und F. J. Müller, Chem. Ber. 102, 3608 (1969).

<sup>41)</sup> W. Strohmeier, D. v. Hobe, G. Schönauer und H. Laporte, Z. Naturforsch. 17B, 502 (1962).

<sup>42)</sup> E. O. Fischer und M. Herberhold, Essays in Coordination Chemistry, Exp. Suppl. IX, Birkhäuser Verlag, Basel 1964.

Tab. 4. Ansätze und Ausbeuten bei der Darstellung der Mehrkernkomplexe 4–7 und 9–12

Metall-carbonyl g mmol	Metallstibin g mmol	Umkristallisations- medium	Produkt g %
Cr(CO) <sub>6</sub> 0.57 2.59	<b>1</b> 0.74 2.25	Pentan <sup>a)</sup>	Pentacarbonyl{[dicarbonyl-( $\pi$ -cyclopentadienyl)ferrio]-dimethylstibin}chrom(0) ( <b>4</b> ) 0.54 46.2
Cr(CO) <sub>6</sub> 0.65 2.95	<b>2</b> 0.90 1.96	n-Hexan	Pentacarbonyl{dibrom[dicarbonyl( $\pi$ -cyclopentadienyl)ferrio]stibin}-chrom(0) ( <b>5</b> ) 0.89 69.8
W(CO) <sub>6</sub> 0.87 2.47	<b>2</b> 0.88 1.92	n-Hexan	Pentacarbonyl{dibrom[dicarbonyl( $\pi$ -cyclopentadienyl)ferrio]stibin}-wolfram(0) ( <b>6</b> ) 0.87 58.0
W(CO) <sub>6</sub> 0.99 2.81	CH <sub>3</sub> SbBr <sub>2</sub> 0.79 2.67	n-Hexan	Pentacarbonyl(dibrom-methylstibin)wolfram(0) ( <b>7</b> ) 0.42 25.4
CpMn(CO) <sub>3</sub> 0.40 1.96	Cp(CO) <sub>3</sub> MoSb(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 0.48 1.21	n-Hexan	Tricarbonyl( $\pi$ -cyclopentadienyl){[dicarbonyl( $\pi$ -cyclopentadienyl)manganio]dimethylstibin}molybdän(II) ( <b>9</b> ) 0.39 56.2
CpMn(CO) <sub>3</sub> 0.47 2.31	Cp(CO) <sub>3</sub> MoSbBr <sub>2</sub> 1.02 1.94	Cyclohexan/ Benzol (5:1)	Tricarbonyl( $\pi$ -cyclopentadienyl){dibrom[dicarbonyl( $\pi$ -cyclopentadienyl)manganio]stibin}molybdän(II) ( <b>10</b> ) 0.59 43.3
CpMn(CO) <sub>2</sub> - C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> 0.38 1.40	Cp(CO) <sub>3</sub> MoSbBr <sub>2</sub> 0.74 1.40	Cyclohexan/ Benzol (5:1)	<b>10</b> 0.75 76.1
CpMn(CO) <sub>2</sub> - C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> 0.29 1.06	<b>2</b> 0.48 1.05	Cyclohexan	Dicarbonyl( $\pi$ -cyclopentadienyl){dibrom[dicarbonyl( $\pi$ -cyclopentadienyl)ferrio]stibin}mangan(II) ( <b>11</b> ) 0.31 46.7
CpMn(CO) <sub>3</sub> 0.44 1.77	<b>3</b> 0.59 1.06	Cyclohexan	Dicarbonyl( $\pi$ -cyclopentadienyl){brombis[dicarbonyl( $\pi$ -cyclopentadienyl)ferrio]stibin}mangan(II) ( <b>12</b> ) 0.40 51.5

<sup>a)</sup> Ausfrieren bei -78°C.

3. Pentacarbonyl{brombis[dicarbonyl( $\pi$ -cyclopentadienyl)ferrio]stibin}chrom(0) (**8**): Eine Lösung von 0.30 g (0.46 mmol) **5** in Cyclohexan wird mit 0.12 g (0.60 mmol) Na[Fe(CO)<sub>2</sub> $\pi$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>] versetzt und das Reaktionsgemisch ungefähr 2 d bei Raumtemp. intensivst gerührt. Es wird heiß von unlöslichen Bestandteilen abgefrittet und das feste Produkt beim Abkühlen zum Auskristallisieren gebracht. Aus Cyclohexan/Benzol (5:1) Ausb. 0.21 g (61 %).

Tab. 5. Summenformeln, Mol.-Massen und analytische Daten der Antimon-Übergangsmetallkomplexe 1 – 12

	Summenformel (Mol.-Masse) <sup>a)</sup>		Analyse		
	Ber.	Gef.	C	H	Br
1	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> FeO <sub>2</sub> Sb 328.78	328	Ber. 32.88	3.37	
			Gef. 32.79	3.29	
2	C <sub>7</sub> H <sub>3</sub> Br <sub>2</sub> FeO <sub>2</sub> Sb 458.53	456	Ber. 18.34	1.10	34.85
			Gef. 18.48	1.16	34.44
3	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> BrFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Sb 555.58	554	Ber. 30.27	1.81	14.38
			Gef. 29.88	1.92	13.97
4	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> CrFeO <sub>7</sub> Sb 520.83	520	Ber. 32.29	2.13	
			Gef. 32.51	2.24	
5	C <sub>12</sub> H <sub>3</sub> Br <sub>2</sub> CrFeO <sub>7</sub> Sb 650.58	648	Ber. 22.15	0.78	24.57
			Gef. 22.06	0.84	24.13
6	C <sub>12</sub> H <sub>3</sub> Br <sub>2</sub> FeO <sub>7</sub> SbW 782.43	780	Ber. 18.42	0.64	20.43
			Gef. 18.61	0.66	20.94
7	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Br <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SbW 620.50	618	Ber. 11.61	0.49	25.76
			Gef. 11.55	0.51	25.95
8	C <sub>19</sub> H <sub>10</sub> BrCrFe <sub>2</sub> O <sub>9</sub> Sb 747.63	746	Ber. 30.52	1.35	10.69
			Gef. 30.83	1.49	10.35
9	C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> MnMoO <sub>5</sub> Sb 572.94	574	Ber. 35.64	2.82	
			Gef. 35.81	2.87	
10	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> Br <sub>2</sub> MnMoO <sub>5</sub> Sb 702.69	702	Ber. 25.64	1.43	22.74
			Gef. 25.73	1.42	22.62
11	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> Br <sub>2</sub> FeMnO <sub>4</sub> Sb 634.58	632	Ber. 26.50	1.59	25.19
			Gef. 26.81	1.70	25.62
12	C <sub>21</sub> H <sub>15</sub> BrFe <sub>2</sub> MnO <sub>6</sub> Sb 731.64	732	Ber. 34.48	2.07	10.92
			Gef. 34.64	2.23	10.51

<sup>a)</sup> Massenspektroskopisch bestimmt.

[236/75]