

Übergangsmetall-substituierte VB-Elementsysteme, X¹⁾**Fluoroantimon-verbrückte Mehrkernkomplexe***Peter Panster und Wolfgang Malisch**

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

Eingegangen am 22. Oktober 1975

Die Reaktion der Übergangsmetall-Antimondibromide $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{M}'\text{-SbBr}_2$ ($\text{M}' = \text{Mo}, \text{W}$) mit $\text{THF} \cdot \text{M}(\text{CO})_5$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$) liefert die verbrückten Zweikernsysteme $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{M}'\text{-SbBr}_2\text{-M}(\text{CO})_5$ (1–3), die ebenso wie die $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe}$ -Derivate mit AgBF_4 in die entsprechenden fluorinierten Spezies $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_n\text{M}'\text{-SbF}_2\text{-M}(\text{CO})_5$ (4–8) überführbar sind. Dieses Verfahren versagt für trimetallierte Stiboniumverbindungen, deren fluorsubstituierte Abkömmlinge $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{M}']_2\text{SbF-M}(\text{CO})_5$ (9–11) jedoch durch $\text{F}^\ominus/[\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{M}']^\ominus$ -Austausch an den SbF_2 -Komplexen zugänglich sind. Es wird über Versuche berichtet, die Übergangsmetall-Antimondifluoride aus ihrer koordinierten Form in Freiheit zu setzen.

Transition Metal Substituted VB Element Systems, X¹⁾**Fluoroantimony Bridged Polynuclear Complexes**

Transition metal antimony dibromides $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{M}'\text{-SbBr}_2$ ($\text{M}' = \text{Mo}, \text{W}$) react with $\text{THF} \cdot \text{M}(\text{CO})_5$ compounds ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$) to yield the bridged dinuclear systems $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{M}'\text{-SbBr}_2\text{-M}(\text{CO})_5$ (1–3). These as well as the $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe}$ derivatives can be converted into the corresponding fluorinated species $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_n\text{M}'\text{-SbF}_2\text{-M}(\text{CO})_5$ (4–8) by treatment with AgBF_4 . This procedure fails in the case of trimetallated stibonium compounds, but the fluorine substituted derivatives $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{M}']_2\text{SbF-M}(\text{CO})_5$ (9–11) can be obtained by $\text{F}^\ominus/[\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{M}']^\ominus$ exchange at the SbF_2 -complexes. Experiments to set free the transition metal antimony difluorides from their coordinated form are reported.

VB-Element-Übergangsmetallsysteme der allgemeinen Form $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_n\text{M}-\bar{\text{E}}\text{R}_2$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) zeigen eine ausgeprägte Tendenz zur Koordinationszahlerhöhung am Elementatom. Bei den bislang hauptsächlich an Antimonderivaten beobachteten Quartärisierungs-, Oxidations- und Koordinationsprozessen^{1–6)} finden sich keine gravierenden Unterschiede zu den entsprechenden Reaktionen der reinen Hauptgruppenelement-

¹⁾ W. Malisch und P. Panster, VII. International Conference on Organometallic Chemistry, Venedig 1975, Abstracts of Papers, S. 174 und Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Chemiker, Köln 1975, Programmheft S. 416; IX. Mittel.: P. Panster und W. Malisch, Chem. Ber. 109, 692 (1976).

²⁾ W. Malisch und P. Panster, J. Organomet. Chem. 99, 421 (1975).

³⁾ W. Malisch und P. Panster, Chem. Ber. 108, 700 (1975).

⁴⁾ W. Malisch und P. Panster, Angew. Chem. 86, 708 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 13, 670 (1974).

⁵⁾ W. Malisch und P. Panster, Chem. Ber. 108, 716 (1975).

⁶⁾ W. Malisch und P. Panster, Z. Naturforsch., Teil B 30, 229 (1975).

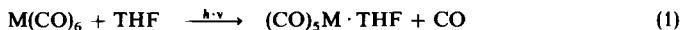
verbindungen⁷⁾. Die Anwesenheit des Übergangsmetalls dokumentiert sich danach nur in einer Modifizierung des Reaktionsablaufs und der gebildeten Produkte. Drastische Veränderungen im Reaktionsverhalten übergangsmetallsubstituierter Stibine sind vor allem bei deren koordinativer Fixierung zu erwarten, denn mit dem Verlust der genannten elementtypischen Reaktionsmöglichkeiten sollten für das nunmehr tetravalente VB-Elementatom Reaktivitäten von der Art in den Vordergrund rücken, wie sie beispielsweise für übergangsmetallierte Spezies der IVB-Elementreihe charakteristisch sind.

Als eine weitere Konsequenz dieser Maßnahme kann eine Steigerung der bereits im freien „Übergangsmetallstibin“ gegebenen M–CO-Bindungsaktivität vorausgesagt werden.

Im Zusammenhang mit erstgenanntem Aspekt berichten wir hier über die Anwendung eines an Silicium-, Germanium- und auch Zinn-Übergangsmetallkomplexen mehrfach praktizierten Chlor(Brom)/Fluor-Austauschverfahrens^{8–11)} auf dibromantimonverbrückte Zweikernkomplexe.

Präparative Befunde

Übergangsmetall-Antimonverbindungen mit freier Donorfunktion zeigen selbst bei Anwesenheit basizitätsmindernder Halogensubstituenten am VB-Element noch eine ganz beträchtliche Tendenz zur Koordination an Übergangsmetallzentren. In besonderem Maße gilt dies bei deren Einwirkung auf Tetrahydrofuran-VIA-Metallpentacarbonyl, die z. B. auch heteronucleare Zweikernbrückenkomplexe liefert.



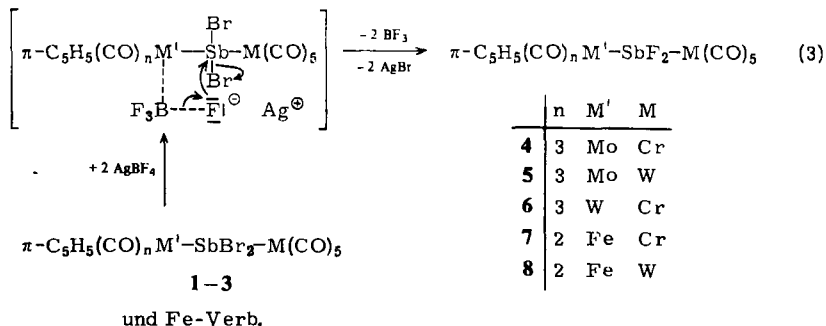
	M'	M
1	Mo	Cr
2	Mo	W
3	W	Cr

1–3 sind gegenüber Luftsauerstoff bemerkenswert resistent und in unpolaren Solventien nur sehr beschränkt löslich. Weder ätherische HCl-Lösung noch reine Bromwasserstoffsäure vermögen eine der beiden Übergangsmetall-Antimonbindungen zu lösen. Dies erfolgt jedoch bei der Zersetzung am Schmelzpunkt unter Bildung von Hexacarbonylchrom bzw. -wolfram, was auf eine spezifische Spaltung der Sb–M(CO)₅-Bindung hinweist.

Unter den denkbaren Austauschreaktionen an den Element-Halogenfunktionen der Brückeneinheit waren für uns speziell diejenigen von Interesse, die mit der Einführung von Fluor am VB-Element einen Zugang zu komplexen Derivaten der Übergangsmetall-antimondifluoride eröffnen. Trotz zahlreicher Versuche mit gängigen und an einfacheren Spezies wirksamen Fluorierungsagentien konnten wir nämlich bislang keine direkte Umwandlung der Übergangsmetall-Antimondibromide in die Fluoride erzielen (AgF, ZnF₂, SbF₃: keine Reaktion, AgBF₄: totale Zersetzung). Im Gegensatz dazu verläuft der

⁷⁾ M. Dub, Organometallic Compounds, Second Edit., Vol. III, Compounds of Arsenic, Antimony and Bismuth, Springer-Verlag Berlin 1969.

Brom/Fluor-Ersatz mit AgBF_4 an den koordinierten Stibinen glatt. Verantwortlich dafür ist vermutlich eine verminderte Basizität des metallischen Zentrums der $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{M}'$ -Gruppierung infolge koordinativer Beanspruchung des freien Elementelektrotenpaars. Gleichzeitig besitzt das Antimonatom in diesen Systemen eine enge strukturelle Beziehung zu Übergangsmetall-substituierten IVB-Elementatomen, für die gerade solche Austauschprozesse charakteristisch sind⁸⁻¹¹⁾. Die für einen optimalen Brom/Fluor-Austausch notwendigen Bedingungen stimmen praktisch mit den bei den Silylkomplexen erarbeiteten⁹⁾ überein.



Vorstehend angedeutete Aktivierung von AgBF_4 durch Übergangsmetall- BF_3 -Wechselwirkung könnte den komplikationslosen Ablauf erklären^{11a)}. Gegenüber einer unmittelbaren Fluorierung mit AgF sind dagegen die Zweikernkomplexe 1-3 absolut resistent. Dies weist auf eine gesteigerte fluorierende Wirkung dieser Spezies hin, wenn sie, wie in (3), ausgehend von AgBF_4 intermediär erzeugt wird. Ein Austausch verläuft aber auch dann nur für den Fall koordinativ addierter $\text{M}(\text{CO})_5$ -Gruppierungen glatt und quantitativ.

Fungiert stattdessen das Metallatom einer Einheit mit geringerem Acceptorvermögen als Koordinationszentrum ($\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{MoSbBr}_2\text{-Mn}(\text{CO})_2\pi\text{-C}_5\text{H}_5$) oder trägt das Stibin anstelle eines Bromatoms eine weitere elektropositiv wirksame $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{Mo}(\text{W})$ -Gruppierung (vgl. (4)), so resultiert (3) in einem Molekülabbau mit totaler Zersetzung. Da in solchen Ausgangskomponenten vergleichsweise zu den $\text{M}(\text{CO})_5$ -Derivaten stärker basische Übergangsmetallzentren gegeben sind, dürfte für diesen Ablauf die intensivere BF_3 -Adduktbildung verantwortlich sein, die primär z. B. die Spaltung einer Antimon-Übergangsmetalleinheit induzieren könnte.

Eine Darstellung der Fluorantimon-Dreikernkomplexe ist somit nach dem AgBF_4 -Verfahren nicht möglich, läßt sich jedoch durch Metallierung der Antimonbrücke in 4-6 verifizieren.

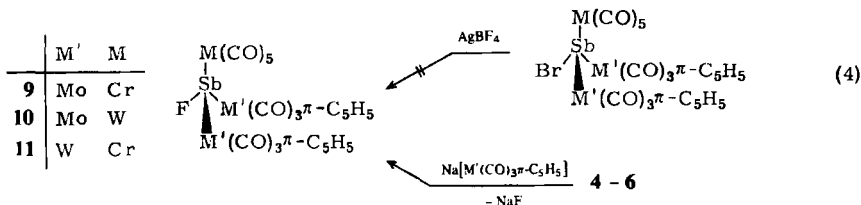
Die überraschend stabilen Mehrkernsysteme 9-11 zeigen im wesentlichen dieselben Eigenschaften (z. B. Zersetzung unter $\text{M}(\text{CO})_6$ -Bildung) wie die F_2Sb -Spezies.

⁸⁾ T. J. Marks und A. M. Seyam, Inorg. Chem. 13, 1624 (1974).

⁹⁾ W. Malisch, Chem. Ber. 107, 3835 (1974).

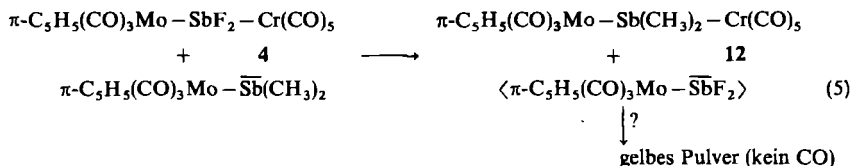
¹⁰⁾ W. Malisch und P. Panster, Chem. Ber. 108, 2554 (1975)

¹¹⁾ B. Herber und H. Werner, Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem. 5, 189 (1975). — ^{11a)} Eine analoge Wechselwirkung mit den CO-Liganden der metallischen Gruppierung muß ebenfalls in Erwägung gezogen werden, erscheint aber aufgrund der bisherigen Ergebnisse zur „Übergangsmetallbasizität“ weniger wahrscheinlich. Vgl. D. F. Shriver, Acc. Chem. Res. 3, 231 (1970).



9–11 stellen auch bei einem extremen Überschuß der angegebenen VIA-Metallanionen in benzolischem Medium die Endstufe der Metallierung dar. Noch indifferent verhalten sich die Antimon-Fluorfunktionen in 4–6 gegenüber einer Methanolyse oder einer Metallgruppeneinführung mit $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{Mo}(\text{CO})_3\pi\text{-C}_5\text{H}_5$ unter Entsilylierung¹²⁾, die beide bereits im ersten Schritt nicht wirksam sind.

Versuche, die SbF_2 -verbrückten Zweikernkomplexe zur Gewinnung der freien Übergangsmetalldifluorstibine auszunutzen, waren bisher ohne Erfolg. Zwar läßt sich bei der Einwirkung eines methylierten „Übergangsmetallstibins“ entsprechend der Entstehung von 12 in über 60proz. Ausbeute der gewünschte Ligandaustausch erreichen, doch ergeben sich für ein gleichzeitig in geringerer Menge gefundenes zweites Produkt keinerlei spektroskopische Hinweise für dessen Identität mit einem unkoordinierten Übergangsmetall-difluorstibin.



Ähnliches gilt für die Thermolyse und das massenspektroskopische Verhalten von 4. Die beobachtete $\text{Cr}(\text{CO})_6$ -Bildung zeigt ebenfalls lediglich das vorzugsweise Lösen der Übergangsmetall-Antimoneinheiten nach vorstehendem Muster an.

Wahrscheinlich kommt Stibinen des betrachteten Typs, deren intermediäres Auftreten bei der Übergangsmetallsubstitution von SbF_3 gesichert ist¹³⁾, unter den hierbei und in (5) angewandten Reaktionsparametern bereits ein chemisches Verhalten zu (Disproportionierung?), das deren Isolierung verhindert.

Spektren

Die Übergangsmetallkomplexe 1–12 zeigen trotz der unterschiedlichen Substituenten-elektro negativität weder in den ^1H -NMR-Werten noch in der Lage der Carbonylvalenzschwingungsabsorptionen korrespondierender Brom/Fluorsysteme signifikante Unterschiede (Tab. 1). Eine eindeutige Zuordnung der νCO -Werte der antimonverbrückten Mehrkernkomplexe zu den jeweiligen Metallcarbonylfragmenten $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{M}'$ bzw. $\text{M}(\text{CO})_5$ ist bis auf $A_1^{(2)}$ [$\text{M}(\text{CO})_5$] als kurzweiligste und $A_{(1)}$ [$\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{M}'$] als unmittelbar nachfolgende Bande nicht möglich, da in den für eine Lösungsaufnahme notwendigen polaren Solventien wie THF keine umfassende Auflösung gewährleistet ist.

¹²⁾ W. Malisch und M. Kuhn, J. Organomet. Chem. 73, C 1 (1974).

¹³⁾ W. Malisch und P. Panster, Angew. Chem., i. Druck.

Tab. 1. ^1H - und ^{19}F -NMR-Daten und Carbonylvalenzschwingungswerte der antimonverbrückten Mehrkernkomplexe 1 – 12

Nr.	$^1\text{H-NMR}^a)$ $\delta_{\text{C}_3\text{H}_5(\text{s})}$	$^{19}\text{F-NMR}^c)$ $\delta\text{F}(\text{s})$	$\nu_{\text{CO}} [\text{cm}^{-1}]^d)$	1935 (sst, br)	1933 (sst, br)	1909 (Sch)	1941 (sst)	1946 (sst)	1930 (sst)
1	4.58	—	2071 (m)	2040 (m)	1971 (sst, br)	1958 (Sch)			
2	4.62	—	2080 (st)	2042 (st)	1971 (sst, br)	1962 (Sch)			
3	4.63	—	2072 (st)	2034 (st)	1967 (sst, br)	1952 (Sch)			1935 (Sch)
4	4.63	106.3	2072 (m)	2040 (m)	1966 (sst, br)	1957 (Sch)			
5	4.52	110.4	2080 (m)	2039 (m)	1965 (sst, br)	1950 (Sch)			
6	4.65	108.8	2071 (m)	2034 (m)	1964 (sst, br)	1955 (Sch)			
7	3.97	103.4	2071 (st)	2039 (st)	1996 (st)	1954 (sst, br)			
8	3.97	108.0	2079 (m)	2038 (m)	1994 (m)	1953 (sst, br)			1933 (sst, br)
9	4.98	234.0	2055 (m)	2026 (sst)	2007 (st)	1951 (sst, br)			1935 (sst, br)
10	4.97	237.0	2064 (m)	2027 (sst)	2012 (st)	1976 (Sch)			1933 (sst, br)
11	5.00	234.6	2054 (m)	2023 (sst)	2006 (st)	1976 (s)			1948 (sst, br)
12	4.62 ^{b)}	—	2053 (m)	2019 (sst)	1972 (s)	1960 (m)			1941 (sst)
									1922 (st)

^{a)} Chemische Verschiebungen [ppm] zu niederen Feldstärken, bezogen auf TMS (int.); Lösungsmittel C_6D_6 .

^{b)} $\delta\text{CH}_3 = -1.32$ ppm.

^{c)} Bei 94.1 MHz. Positive Werte der chemischen Verschiebung [ppm] für größere Feldstärken, bezogen auf $\text{CFCl}_3(\text{ext.})$; Lösungsmittel THF.

^{d)} 0.1-mm-NaCl-Flüssigkeitsküvetten [THF (1 – 11), $\text{C}_6\text{H}_{1,2}$ (12)]. Polystyrol-Eichung (1601.4 cm^{-1}) (sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, Sch = Schulter, br = breit).

Alle ^{19}F -NMR-Resonanzen der SbF_2 -Zweikernsysteme liegen in einem engen Bereich. Ihre Abstufung als Funktion der metallischen Gruppierungen ist demzufolge nicht sehr bedeutend, die Richtung der Veränderung aber charakteristisch (vgl. $\text{Cr}(\text{CO})_5$ - und $\text{W}(\text{CO})_5$ -Derivate). Gleiches gilt für die FSb-Spezies, für die aus der Anwesenheit der zweiten $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{M}'$ -Einheit eine beträchtliche Hochfeldverschiebung resultiert (ca. 125 ppm). Unter Zuhilfenahme der ^{19}F -Verschiebungen von SbF_3 (+54.6 ppm)¹⁴⁾ und der Phosphorverbindungen PF_3 (+36.2 ppm)¹⁴⁾, $\text{F}_3\text{PCr}(\text{CO})_5$ (+2.1 ppm)¹⁵⁾, $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{W}-\text{PF}_2-\text{Cr}(\text{CO})_5$ (+15.7 ppm)¹⁶⁾ läßt sich für den noch unbekanntem Komplex $\text{F}_3\text{SbCr}(\text{CO})_5$ ein $\delta^{19}\text{F}$ von ungefähr +20 ppm abschätzen, womit dem primären Fluor/Übergangsmetallersatz zu **6** bzw. **7** eine Hochfeldveränderung von 90 Einheiten entspräche.

Diesen „Metallierungseffekt“ zeigen die Komplexe **4–11**, die die ersten VIA-Metallpentacarbonylderivate mit fluorsubstituierten Antimonliganden darstellen, wesentlich ausgeprägter als die gleichen Anordnungen der leichteren VB-Elementhomologen¹⁶⁾. Bemerkenswert ist, daß die Übergangsmetalleinführung bei IVB-Elementfluoriden eine Verschiebungsänderung von ähnlichem Betrag in genau entgegengesetzter Richtung verursacht^{9,17)}.

Herrn Prof. Dr. M. Schmidt sind wir für die großzügige Gewährung von Institutsmitteln zu Dank verpflichtet. Herrn Dipl.-Chem. N. Pelz danken wir für die Aufnahme der Massenspektren, Herrn C. P. Kneis für die Messung der ^{19}F -Resonanzen.

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.

^1H -(^{19}F -)Spektren: Varian T 60 (XL 100); Massenspektren: Varian MAT SM 1-BH; IR-Spektren: Perkin-Elmer 457; Schmelzpunkte: Cu-Block (geschlossene Kapillare), unkorrigiert.

Die Darstellung der Übergangsmetallate $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{M}]\text{Na}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$)^{18,19)} und der Tetrahydrofuran-Metallpentacarbonyl-Verbindungen²⁰⁾ erfolgte nach bekannten Verfahren. Die Übergangsmetallstibine $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{M}-\text{SbBr}_2$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$)⁶⁾ und $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{Mo}-\text{Sb}(\text{CH}_3)_2$ ²⁾ sowie die antimonverbrückten Zweikernkomplexe $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{SbBr}_2-\text{M}(\text{CO})_5$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$)¹⁾ wurden von uns kürzlich beschrieben,

1. *Dibromantimon-verbrückte Zweikernkomplexe 1–3*: Die Lösung des Metallhexacarbonyls in ca. 60 ml THF wird unter Rühren bei 25 °C mit UV-Licht bestrahlt (Quarzlampe Q 150 Hanau). Nach Freisetzung der berechneten CO-Menge unter Bildung von $(\text{CO})_5\text{M}\cdot\text{THF}$ wird mit dem in 20 ml THF gelösten Übergangsmetallstibin versetzt. Nach zweitägigem Rühren (25 °C) wird das Reaktionsgemisch zur Trockne gebracht und der feste Rückstand solange i. Ölpumpenvak. belassen, bis unumgesetztes $\text{M}(\text{CO})_6$ vollständig absublimiert ist. Anschließend wird mit Cyclo-

¹⁴⁾ E. F. Mooney, An Introduction to ^{19}F -NMR Spectrometry, S. 63, Heyden & Son Ltd., Belfast 1970.

¹⁵⁾ F. Ogilvie, R. J. Clark und J. G. Verkade, Inorg. Chem. **8**, 1904 (1969).

¹⁶⁾ P. Panster und W. Malisch, Publ. in Vorbereitung.

¹⁷⁾ E. Pitcher, A. D. Buckingham und F. G. A. Stone, J. Chem. Phys. **36**, 124 (1962).

¹⁸⁾ E. O. Fischer, W. Hafner und H. O. Stahl, Z. Anorg. Allg. Chem. **282**, 47 (1955).

¹⁹⁾ T. S. Piper und G. Wilkinson, J. Inorg. Nucl. Chem. **3**, 104 (1956).

²⁰⁾ W. Strohmeier und F. J. Müller, Chem. Ber. **102**, 3608 (1969).

hexan (1, 2) bzw. Benzol/Cyclohexan (1 : 5) (3) heiß extrahiert. Beim langsamen Abkühlen kristallisieren die Zweikernsysteme aus und werden bei Bedarf aus den genannten Medien umkristallisiert (Tab. 2).

Tab. 2. Ansätze und Ausbeuten bei der Darstellung der Br_2Sb -verbrückten Zweikernkomplexe 1–3 (Stibin = $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{M}'\text{-SbBr}_2$)

Hexa- carbonyl g (mmol)	Stibin g (mmol)	Produkt	Ausb. g (%) ^{*)}	Schmp. (°C) (Zers.) Aussehen
Cr(CO) ₆ 0.73 (3.32)	M' = Mo 1.41 (2.68)	Pentacarbonyl-{dibrom[tricarbonyl-(π -cyclopentadienyl)molybdänio]-stibin}chrom(0) (1)	0.99 (51.3)	156–158 orangerote Blättchen
W(CO) ₆ 0.81 (2.30)	M' = Mo 0.80 (1.52)	Pentacarbonyl{dibrom[tricarbonyl-(π -cyclopentadienyl)molybdänio]-stibin}wolfram(0) (2)	0.73 (56.4)	157–159 ockergelbe Nadeln
Cr(CO) ₆ 0.71 (3.23)	M' = W 1.61 (2.62)	Pentacarbonyl{dibrom[tricarbonyl-(π -cyclopentadienyl)wolframio]-stibin}chrom(0) (3)	1.28 (60.6)	171–173 ziegelrote Nadeln

^{*)} Bezogen auf den Stibinliganden.

2. Difluorantimon-verbrückte Zweikernkomplexe 4–8: In eine benzolische Lösung des bromsubstituierten Brückenkomplexes 1–3 (50 ml) wird innerhalb 1 h unter kräftigem Rühren portionsweise AgBF_4 eingetragen. Der beim leichten Erwärmen unter BF_3 - und AgBr -Bildung einsetzende Br/F-Austausch ist bei 60 °C nach 2 h quantitativ. Die stark aufgehellte Reaktionslösung wird kurzzeitig zum Sieden erhitzt und heißfiltriert. Beim Abkühlen auf Raumtemp. kristallisieren 4–8 als gelbe Nadeln aus, die aus Benzol umkristallisiert werden (Tab. 3).

Tab. 3. Ansätze und Ausbeuten bei den Br/F-Austauschprozessen

Ausgangs- komplex g (mmol)	AgBF_4 g (mmol)	Produkt	Ausb. g (%)	Schmp. (°C) (Zers.) Farbe
1 0.61 (0.85)	0.46 (2.36)	Pentacarbonyl{difluor[tricarbonyl-(π -cyclopentadienyl)molybdänio]-stibin}chrom(0) (4)	0.46 (90.7)	146–148 goldgelb
2 0.49 (0.58)	0.27 (1.39)	Pentacarbonyl{difluor[tricarbonyl-(π -cyclopentadienyl)molybdänio]-stibin}wolfram(0) (5)	0.41 (97.7)	159–161 zitronengelb
3 0.75 (0.93)	0.44 (2.26)	Pentacarbonyl{difluor[tricarbonyl-(π -cyclopentadienyl)wolframio]-stibin}chrom(0) (6)	0.58 (91.1)	160–162 goldgelb
A ^{*)} 0.46 (0.71)	0.32 (1.64)	Pentacarbonyl{[dicarbonyl-(π -cyclopentadienyl)ferrio]difluor-stibin}chrom(0) (7)	0.34 (90.8)	162–164 orange gelb
B ^{*)} 0.41 (0.52)	0.29 (1.49)	Pentacarbonyl{[dicarbonyl-(π -cyclopentadienyl)ferrio]difluor-stibin}wolfram(0) (8)	0.33 (95.4)	163–165 braungelb

^{*)} A = $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe-SbBr}_2\text{-Cr}(\text{CO})_5$, B = $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe-SbBr}_2\text{-W}(\text{CO})_5$.

3. Fluorantimon-verbrückte Dreikernkomplexe 9–11: 4–6, gelöst in ca. 40 ml Benzol, und die jeweils äquimolare Menge an Na-Metallat werden 2 d bei 25°C im verschlossenen Kolben gerührt. Die Reaktionslösung wird auf 20 ml eingengt und in der Siedehitze von Unlöslichem befreit. Die bei Raumtemp. kristallin anfallenden Dreikernsysteme werden aus Benzol umkristallisiert (Tab. 4).

Tab. 4. Ansätze und Ausbeuten bei der Darstellung der FSb-verbrückten Dreikernkomplexe 9–11

Ausgangskomplex g (mmol)	Na[M'(CO) ₃ π-C ₅ H ₅] g (mmol)	Produkt	Ausb. g (%)	Schmp. Aussehen
4 0.87 (1.46)	M' = Mo 0.39 (1.46)	Pentacarbonyl{fluorbis[tricarbonyl-(π-cyclopentadienyl)molybdänio]-stibin}chrom(0) (9)	0.86 (71.7)	ab 167°C Zers. orangerote Nadeln
5 0.72 (0.99)	M' = Mo 0.26 (0.99)	Pentacarbonyl{fluorbis[tricarbonyl-(π-cyclopentadienyl)molybdänio]-stibin}wolfram(0) (10)	0.65 (68.9)	172–174°C (Zers.) orange gelbe Nadeln
6 0.72 (1.05)	M' = W 0.37 (1.05)	Pentacarbonyl{fluorbis[tricarbonyl-(π-cyclopentadienyl)wolframio]-stibin}chrom(0) (11)	0.76 (72.4)	ab 192°C Zers. orange gelbe Nadeln

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

	Summenformel	Mol.-Masse ^{a)}	Analyse		
			C	H	Halogen
1	C ₁₃ H ₅ Br ₂ CrMoO ₈ Sb	Ber. 718.7 Gef. 718	21.73	0.70	22.24
			21.53	0.68	21.76
2	C ₁₃ H ₅ Br ₂ MoO ₈ SbW	Ber. 850.5 Gef. 850	18.36	0.59	18.79
			18.49	0.67	18.47
3	C ₁₃ H ₅ Br ₂ CrO ₈ SbW	Ber. 806.6 Gef. 806	19.36	0.62	19.81
			19.47	0.67	20.22
4	C ₁₃ H ₅ CrF ₂ MoO ₈ Sb	Ber. 596.9 Gef. 598	26.16	0.84	6.37
			26.06	0.78	5.72
5	C ₁₃ H ₅ F ₂ MoO ₈ SbW	Ber. 728.7 Gef. 730	21.43	0.69	5.21
			21.49	0.71	4.59
6	C ₁₃ H ₅ CrF ₂ O ₈ SbW	Ber. 684.8 Gef. 684	22.80	0.74	5.55
			22.71	0.72	5.98
7	C ₁₂ H ₅ CrF ₂ FeO ₇ Sb	Ber. 528.7 Gef. 528	27.26	0.95	7.19
			27.06	1.01	7.83
8	C ₁₂ H ₅ F ₂ FeO ₇ SbW	Ber. 660.6 Gef. 660	21.82	0.76	5.75
			21.83	0.79	5.08
9	C ₂₁ H ₁₀ CrFMo ₂ O ₁₁ Sb	Ber. 822.9 Gef. 826	30.65	1.22	2.31
			30.30	1.33	2.58
10	C ₂₁ H ₁₀ FMo ₂ O ₁₁ SbW	Ber. 954.8 Gef. 958	26.42	1.06	1.99
			26.57	1.19	1.50
11	C ₂₁ H ₁₀ CrFO ₁₁ SbW ₂	Ber. 998.7 Gef. 998	25.25	1.02	1.90
			25.15	1.27	2.58
12	C ₁₅ H ₁₁ CrMoO ₈ Sb	Ber. 588.9 Gef. 590	30.59	1.88	
			30.44	1.97	

^{a)} Massenspektroskopisch bestimmt. Massenzahlen bezogen auf Isotope größter Häufigkeit: ⁵²Cr, ⁵⁶Fe, ⁹⁸Mo, ¹²¹Sb, ¹⁸⁴W.

4. Versuche zur Freisetzung von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{Mo-SbF}_2$

a) *Durch Ligandaustausch*: 1056 mg (1.77 mmol) **4** und 702 mg (1.77 mmol) $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{Mo-Sb}(\text{CH}_3)_2$ in 30 ml Benzol werden 26 h bei 50°C gerührt. Die Lösung wird heiß von Unlöslichem befreit, i. Ölpumpenvak. zur Trockne gebracht und der feste Rückstand mehrmals mit siedendem n-Hexan ausgezogen. Aus den vereinigten Extrakten wird Pentacarbonyl{dimethyl[tricarbonyl-(π -cyclopentadienyl)molybdänio]stibin}chrom(0) (**12**) bei -78°C als ockergelbe, feinkristalline Substanz gewonnen: 660 mg (63.3%), Schmp. 107–109°C.

Aus den festen Bestandteilen der Reaktion lassen sich mit heißem Benzol noch 200 mg eines gelben Pulvers gewinnen, dessen spektroskopische Untersuchung keine Aussage zur Struktur zuläßt.

b) *Durch Pyrolyse*: 550 mg (0.92 mmol) **4** werden bei 10^{-2} Torr erhitzt. Bei 130°C sublimieren 142 mg (84%) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ab. Aus dem schwarzen Rückstand lassen sich lediglich mit THF 50 mg einer nicht identifizierbaren Substanz extrahieren.

[470/75]