

Preliminary communication

ÜBERGANGSMETALL-SUBSTITUIERTE PHOSPHANE, ARSANE UND STIBANE

LII*. METALLO-*t*-BUTYL(CHLOR)STIBINE

RUDOLF SCHEMM und WOLFGANG MALISCH*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-8700 Würzburg (Bundesrepublik Deutschland)

(Eingegangen den 11. Februar 1985)

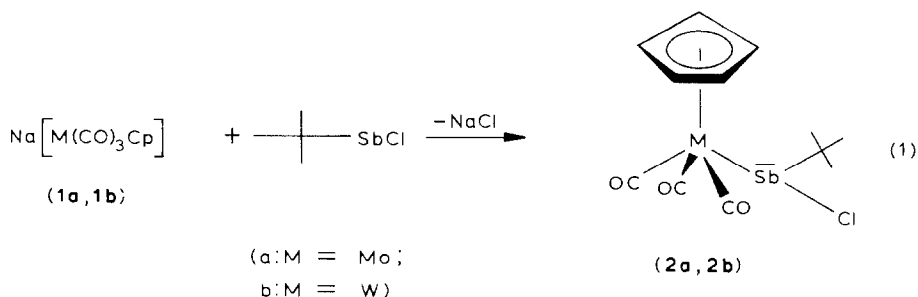
Summary

Metalloalkyl(chloro)stibines $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{M}-\text{Sb}(\text{t-Bu})\text{Cl}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) (**2a, 2b**) can be synthesized via nucleophilic metallation of *t*-butyldichlorostibine with $\text{Na}[\text{M}(\text{CO})_3\text{Cp}]$. **2a, 2b** readily disproportionate in solution to yield the bis-(metallo)stibines $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{M}]_2\text{SbCl}$ (**3a, 3b**) and $\text{t-Bu}_2\text{SbCl}$. With trimethylphosphine CO substitution occurs resulting in the formation of *trans*- $\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{M}-\text{Sb}(\text{t-Bu})\text{Cl}$ (**6a, 6b**). Quaternization of **6b** with methyl iodide affords the complex salt $[\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W}-\text{Sb}(\text{tBu})(\text{Cl})\text{Me}]\text{I}$ (**7**).

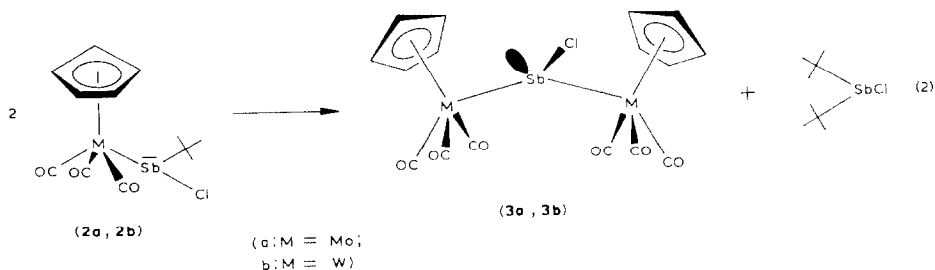
Kürzlich konnten wir zeigen, dass sich die Metallo-alkyl(chlor)arsine $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{M}-\text{As}(\text{R})\text{Cl}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{R} = \text{Me}, \text{t-Bu}$) bei thermischer oder photochemischer Behandlung unter Eliminierung eines Arsinidenteilchens RAs in komplexes Metallhalogenid $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MCl}$ umwandeln [1]. Wir haben nun geprüft, inwieweit ein solches Verhalten auch für entsprechende Antimonverbindungen zutrifft.

Metallo-alkyl(chlor)stibine, $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{M}-\text{Sb}(\text{t-Bu})\text{Cl}$ (**2a**, $\text{M} = \text{Mo}$; **2b**, $\text{M} = \text{W}$), sind nach Gl. 1 durch Metallierung von *t*-Butyl(dichlor)stiban in Benzol unter Verwendung der Natrium-metallate **1a**, **1b** als orange-farbenes in Benzol und Pentan gut lösliches Kristallpulver zugänglich.

*LI. Mitteilung s. Ref. 1. Diese Ergebnisse sind Teil der geplanten Dissertation, R. Schemm (Universität Würzburg).

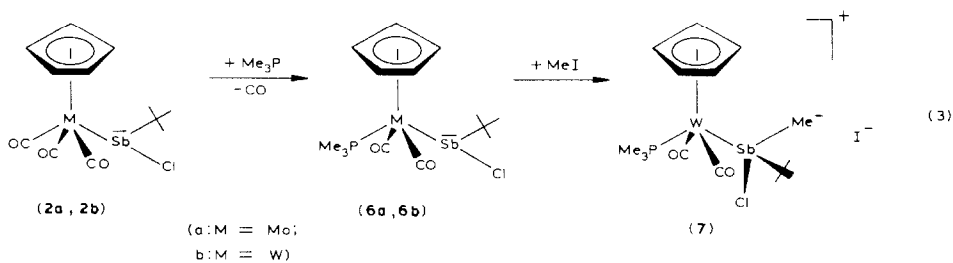


2a, 2b erfahren in Benzol bereits bei Raumtemperatur eine Umwandlung in die Bis(metallo)chlorstibine **3a,3b** und Di(t-butyl)chlorstiban.



Dieser als Liganddisproportionierung aufzufassende Prozess verläuft bei **2a** (5 h) deutlich schneller als bei **2b** (2 d) und wird im ersten Fall bereits während der Metallierungsreaktion wirksam. **2a** wird daher in Gl. 1 zusammen mit **3a** erhalten, von dem es aber aufgrund seiner wesentlich besseren Löslichkeit in Pentan leicht abtrennbar ist. Die Zerfallsreaktion 2 spiegelt die hohe Tendenz von trivalentem Antimon zur Ausbildung höhermetallierter Derivate wieder [2,3] wodurch eine den Metallo-alkyl(chlor)arsinen analoge Reaktivität, die zur Freisetzung eines 1-BuSb-Teilchens führen würde, in den Hintergrund tritt [1].

Eine Abwandlung der Übergangsmetallgruppierung von **2a,2b** lässt sich problemlos durch CO-Substitution mit Trimethylphosphan in Benzol erzielen. Es resultieren die Metallo-stibine **6a,6b** und zwar ausschliesslich in Form des Isomeren mit zum Phosphordonor *trans*-ständiger t-Butyl(chlor)antimonido-Einheit (Gl. 3a). **6a,6b** sind thermisch wesentlich robuster als **2a,2b**. Erhitzen in siedendem Benzol führt erst nach 12 h zur Zersetzung, die aber unkontrolliert abläuft.



Die nucleophile Aktivität des trivalenten Antimonatoms von **6b** belegt die einheitlich zum komplexen Salz **7** führende Quatärisierung mit Methylidid (Gl. 3b). **7**, das als gelbes Kristallpulver anfällt, zeigt gute Löslichkeit in THF und Acetonitril.

Experimentelles

1. *t*-Butyl(chlor)[tricarboxyl(η^5 -cyclopentadienyl)molybdänio]stiban (**2a**) und Chlorobis[tricarboxyl(η^5 -cyclopentadienyl)molybdänio]stiban (**3a**). Zu einer Suspension von 3.06 g (11.4 mmol) Na[Mo(CO)₃Cp] (**1a**) in 40 ml Benzol werden 2.02 g (8.09 mmol) t-BuSbCl₂ gegeben und die sich dunkelbraun färbende Lösung 2 d bei Raumtemperatur gerührt. Danach haben sich **2a**, **3a**, und t-Bu₂SbCl gebildet. Unlösliches wird abgetrennt, der braune Festkörper mehrmals mit 10 ml Pentan extrahiert und aus den vereinigten Extrakten **2a** bei -78°C auskristalliert. Der Extraktionsrückstand besteht aus reinem **3a**. Ausbeute 797 mg (21%) (**2a**)/588 mg (23%) (**3a**). Gelb-orange Kristalle. Schmp. 74°C/172–175°C. **2a**: ¹H-NMR (Benzol): δ 4.72(s, 5H, C₅H₅); 1.64(s, 9H H₃C) ppm. IR (Benzol): ν (CO) 2000(vs), 1944(s), 1908(vs) cm⁻¹. Gef. C, 31.17; H, 2.99; Cl, 7.65. C₁₂H₁₄ClMoO₃Sb (459.39) ber.: C, 31.38; H, 3.07; Cl, 7.72%. **3a**: ¹H-NMR (Benzol): δ 4.89(s, C₅H₅) ppm. IR (Benzol): ν (CO) 2012(vs), 1987(s), 1946(s), 1922(s, sh), 1898(m) cm⁻¹. Gef.: C, 30.23; H, 1.56; Cl, 6.07. C₁₆H₁₀ClMo₂O₆Sb (647.34) ber.: C, 29.69; H, 1.45; Cl, 5.48%.

2. *t*-Butyl(chlor)[tricarboxyl(η^5 -cyclopentadienyl)wolframio]stiban (**2b**). 2.64 g (7.42 mmol) Na[W(CO)₃Cp] (**1b**) und 1.85 g (7.41 mmol) t-BuSbCl₂ werden in 25 ml Benzol 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Es wird Unlösliches abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Zurückbleibt ein rotes Öl von **2b**, das bei 0°C innerhalb von 10 min kristallisiert. Es wird mit kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 2.69 g (66%). Orange-farbenes Kristallpulver. Schmp. 90–92°C (Zers.). ¹H-NMR (Benzol): δ 4.69(s, 5H, C₅H₅); 1.67(s, 9H, H₃C) ppm. IR (Benzol): ν (CO) 2000(vs), 1935(s), 1900(vs) cm⁻¹. Gef.: C, 26.37; H, 2.51; Cl, 6.45. C₁₂H₁₄ClO₃SbW (547.30) ber.: C, 26.34; H, 2.58; Cl, 6.48%.

3. Chloro-bis[tricarboxyl(η^5 -cyclopentadienyl)wolframio]stiban (**3b**). Eine Lösung von 237 mg (0.431 mmol) **2b** in 10 ml Benzol wird 2 d bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird Unlösliches abgetrennt, das Filtrat im Vakuum eingedampft und aus dem verbleibenden roten Öl t-Bu₂SbCl mit 15 ml Pentan extrahiert (¹H-NMR-Nachweis). Es verbleibt reines **3b**. Ausbeute 153 mg (86%). Dunkelrote Kristalle. Schmp. 250°C. ¹H-NMR (Benzol): δ 4.89(s, C₅H₅) ppm. IR (Benzol): ν (CO) 2008(vs), 1983(s), 1939(s), 1915(s, sh), 1892(m) cm⁻¹. Gef.: 23.53; H, 1.15; Cl, 4.84. C₁₆H₁₀ClO₆SbW (823.16) ber.: C, 23.35; H, 1.22; Cl, 4.31%.

4. Dicarboxyl(η^5 -cyclopentadienyl)(trimethylphosphan)[*t*-butyl(chlor)-antimonido]molybdän(II)/-wolfram(II) (**6a/6b**). Eine Lösung von 283 mg (0.62 mmol) **2a**/1.13 g (2.06 mmol) **2b** in 8/15 ml Benzol wird unter Rühren mit 47 mg (0.62 mmol)/158 mg (2.08 mmol) Me₃P versetzt. Unter CO-Entwicklung verfärbt sich die Reaktionslösung von hellrot nach gelb. Nach 10/60 min Rühren wird die filtrierte Lösung bis auf 3 ml eingengt und **6a** durch Zugabe von Pentan gefällt bzw. nach Einengen des Filtrats bis zur Trockne verbleibendes **6b** mit Pentan gewaschen. Ausbeute 190 mg (60%)/1110 mg

(90%). Gelbes Kristallpulver. Schmp. 133–135°C/153–156°C. **6a/6b**: $^1\text{H-NMR}$ (Benzol): δ 4.77/4.76 (d, $^3J(\text{HCMP})$ 1.4/1.5 Hz, 5H, C_5H_5), 1.90/1.89 (s, 9H, H_3CC), 1.04/1.14 (d, $^2J(\text{HCP})$ 9.0/9.3 Hz, 9H, H_3CP). $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): δ 22.2/–15.9, $^1J(^{183}\text{W}^{31}\text{P})$ 262 Hz. IR (Benzol): $\nu(\text{CO})$ 1920/1912(s), 1840/1833(vs, br), cm^{-1} . Gef.: C, 32.87; H, 4.47; Cl, 7.32. $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{ClMoO}_2\text{PSb}$ (507.46) ber.: C, 33.14; H, 4.57; Cl, 6.99%. MS (70 eV): 508 M^+ . Gef.: C, 27.86; H, 3.77; Cl, 5.84. $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{ClO}_2\text{PSbW}$ (595.37) ber.: C, 28.24; H, 3.89; Cl, 5.95%.

5. *t*-Butyl(chlor)methylstibin(dicarbonyl)(η^5 -cyclopentadienyl)(trimethylphosphan)wolfram-iodid (**7**). Eine Suspension von 295 mg (0.50 mmol) **5b** in 10 ml Ether wird mit 85 mg (0.60 mmol) Methyljodid versetzt. Es fällt unlösliches **7** aus, das nach 30 min abfiltriert, mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute 255 mg (69%). Gelbes Pulver. Schmp. 126–128°C. $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): δ 5.82 (d, $^3J(\text{HCMP})$ 1.4 Hz, 5H, C_5H_5), 2.08 (s, 3 H, H_3CSb), 1.85 (d, $^2J(\text{HCP})$ 10.1 Hz, 9H, H_3CP), 152 (s, 9H, H_3CCSb). $^{31}\text{P-NMR}$ (DMSO- d_6): δ –16.0, $^1J(^{183}\text{W}^{31}\text{P})$ 204 Hz. IR (Acetonitril): $\nu(\text{CO})$ 1957 (m), 1947 (sh), 1881 (vs), 1862 (s). Gef.: C, 24.87; H, 3.51; Cl, 16.0. $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{ClIO}_2\text{PSbW}$ (737.31) ber.: C, 24.44; H, 3.55; I, 17.2%.

Literatur

- 1 U. Wanka, B. Beck, M. Luksza, W. Malisch and W.S. Sheldrick, Chem. Comm., zur Publik. eingereicht.
- 2 P. Panster und W. Malisch, Chem. Ber., 109 (1976) 692.
- 3 W. Malisch und P. Panster, Angew. Chem., 88 (1976) 680. Angew. Chem. Int. Ed., 15 (1976) 618.