

## Organo-Übergangsmetall-Chemie hochfluorierter Ligand-Systeme

### X \*. Neue Organoniob(V)perfluoroborat-, -arsenat- und -antimonat-Komplexe

Petra Gowik und Thomas Klapötke \*

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität Berlin, Straße des 17. Juni 135,  
 D-1000 Berlin 12 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 16. Januar 1989)

#### Abstract

The quantitative oxidation of  $\text{Cp}_2\text{NbCl}_2$  ( $\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ) with  $\text{NO}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{I}_3^+$ ,  $\text{AsF}_5$  and  $\text{F}_2$  gives cationic niobium(V) derivatives of the type  $[\text{Cp}_2\text{NbCl}_2^+][\text{X}^-]$  ( $\text{X}^- = \text{BF}_4^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$ ) in high yields. Reaction of  $[\text{Cp}_2\text{NbCl}_2][\text{SbF}_6]$  with  $\text{SbF}_5$  and  $\text{AgSbF}_6$  gave  $[\text{Cp}_2\text{NbCl}_2][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$  and  $[\text{Cp}_2\text{Nb}(\text{SbF}_6)_3]$ . The characterization was based on chemical analyses, NMR ( $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ ), IR and mass spectral data; the structure of  $[\text{Cp}_2\text{NbCl}_2][\text{SbF}_6]$  has been determined by X-ray diffraction. All oxidation reactions are discussed in terms of a simple thermodynamic model.

#### Zusammenfassung

Durch die quantitative Oxidation von  $\text{Cp}_2\text{NbCl}_2$  ( $\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ) mittels  $\text{NO}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{I}_3^+$ ,  $\text{AsF}_5$  und  $\text{F}_2$  gelang die Darstellung neuer kationischer Niob(V)-Derivate des Typs  $[\text{Cp}_2\text{NbCl}_2^+][\text{X}^-]$  ( $\text{X}^- = \text{BF}_4^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$ ) in hohen Ausbeuten. Ausgehend von  $[\text{Cp}_2\text{NbCl}_2][\text{SbF}_6]$  konnten durch Reaktion mit  $\text{SbF}_5$  bzw.  $\text{AgSbF}_6$  ebenfalls die Komplexmoleküle  $[\text{Cp}_2\text{NbCl}_2][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$  und  $[\text{Cp}_2\text{Nb}(\text{SbF}_6)_3]$  synthetisiert werden. Zur Charakterisierung dienten neben Analysendaten die NMR- ( $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ ), IR- und Massenspektrometrie; die Struktur von  $[\text{Cp}_2\text{NbCl}_2][\text{SbF}_6]$  wurde mittels Röntgenbeugung am Einkristall bestimmt. Sämtliche Oxidationsreaktionen werden auf der Basis einfacher thermodynamischer Modelle diskutiert.

\* IX. Mitteilung siehe Ref. 1.

## Einführung

Gegenwärtig untersuchen wir Wege, die zu hochoxidierten Organo-übergangsmetall-Komplexen führen, welche anorganische, hochfluorierte Ligand-Systeme enthalten. Kürzlich gelang die Darstellung von Spezies der vierten Gruppe wie  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{EF}_6)_2$  ( $\text{E} = \text{As}, \text{Sb}$ ) sowohl durch Salzeliminierungsreaktion aus  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  und  $\text{AgEF}_6$  als auch durch Fluorid-Abstraktion aus  $\text{Cp}_2\text{TiF}_2$  und  $\text{EF}_5$  [2,3]. In keinem Fall jedoch war eine direkte Oxidation des Übergangsmetalles beteiligt. Es bestand nun das Interesse, zu prüfen, inwieweit die gewonnenen Erkenntnisse auch auf Vertreter anderer Triaden der frühen *d*-Elemente übertragen werden können, um Analogien, besonders aber Unterschiede, im Reaktionsverhalten aufzuzeigen. Vielversprechend schien uns in diesem Zusammenhang die metallorganische Chemie des Niobs zu sein, die sich quantitativ zumindest weit weniger Beliebtheit erfreut als die des Titans [4,5], aber aufgrund der Schrägbeziehung im Periodensystem [6] einige Analogien zu letzterer aufweisen sollte. Zwar ist die bevorzugte Oxidationsstufe des Niobs +V, jedoch sind in der Niobocen-Chemie aufgrund der sterisch anspruchsvollen Cp-Liganden tetravalente Komplexe am weitesten verbreitet [4]. So stellt das relativ stabile, paramagnetische, in den meisten "üblichen" Solvenzien nur schwerlösliche [4] (in  $\text{SO}_2$  aber gut lösliche!) Niobocendichlorid ein gutes Ausgangsmaterial zur Synthese neuer, höher oxidierter Organoniob-Verbindungen dar. Auch Derivate in der Oxidationsstufe +V ebenfalls unter Realisierung der Koordinationszahl vier (kationische Vertreter) [7] oder pentakoordinierte Neutralkomplexe [8–10] sind beschrieben worden. Während kationische, zweikernige Halogen-Komplexe, wie z.B. das Tetrafluoroborat  $[(\text{Cp}_2\text{NbCl})_2\text{O}^{2+}][\text{BF}_4^-]_2$  schon länger bekannt sind [11,12], wurde erst kürzlich elektrochemisch in einer reversiblen 1-Elektronen-Oxidation das einkernige Hexafluorophosphat  $[\text{Cp}_2\text{NbCl}_2][\text{PF}_6]$  nachgewiesen [13], jedoch nicht isoliert. Im Fall der hochoxidierten  $\text{Nb}^{\text{V}}$ -Spezies kommt also ein weiterer struktureller Aspekt hinzu, dem die Konkurrenz zwischen sterischer und elektronischer Präferenz zugrunde liegt: Besitzen Derivate wie  $\text{Cp}_2\text{NbY}_2(\text{EF}_6)$  ( $\text{Y} = 1\text{-Elektronen-Ligand}$ ;  $\text{E} = \text{As}, \text{Sb}$ ) analog zum röntgenographisch charakterisierten  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{AsF}_6)_2$  [3] eine direkte  $\text{Nb} \cdots \text{F} \cdots \text{E}$ -Wechselwirkung mit der Koordinationszahl fünf am Niob, oder bilden sich aus sterischen Gründen ionische 16-Elektronen-Komplexe mit der Koordinationszahl vier analog zum stabilen  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}[\text{AsF}_6^-]_2$  [14]?

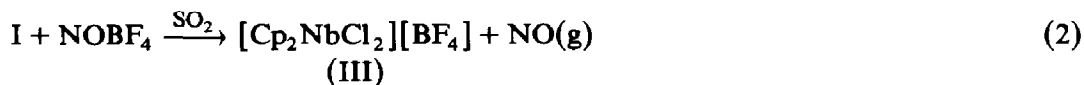
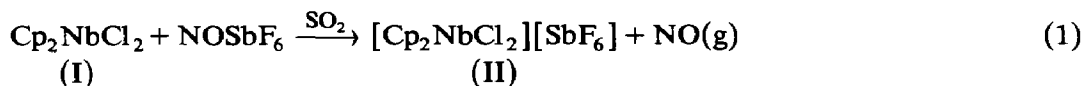
In einer kurzen Mitteilung haben wir bereits jüngst über die Existenz und Struktur von  $[\text{Cp}_2\text{NbCl}_2][\text{SbF}_6]$  berichtet [15] und einige analoge Komplex-Kationen erwähnt. In der vorliegenden Arbeit geben wir nun die vollständigen experimentellen Details aus diesem Gebiet der metallorganischen Fluor-Chemie an und diskutieren die Ergebnisse auf der Basis einfacher, thermodynamischer Modelle. Darüberhinaus wird erstmals über die Synthese von  $[\text{Cp}_2\text{Nb}(\text{SbF}_6)_3]$  und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie an  $[\text{Cp}_2\text{NbCl}_2][\text{BF}_4]$  berichtet und die Unzugänglichkeit von  $[\text{Cp}_2\text{NbCl}_2][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$  (darstellbar aus  $[\text{Cp}_2\text{NbCl}_2][\text{SbF}_6]$  und  $\text{SbF}_5$ ) durch direkte Oxidation von  $\text{Cp}_2\text{NbCl}_2$  mittels  $\text{I}_2\text{Sb}_2\text{F}_{11}$  diskutiert.

## Ergebnisse und Diskussion

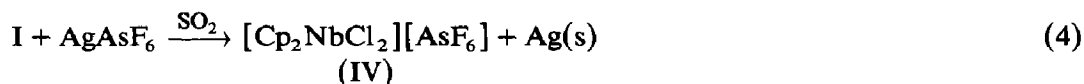
### Chemische Aspekte

Die Umsetzung von  $\text{Cp}_2\text{NbCl}_2$  (I) mit Nitrosylsalzen wie  $\text{NOSbF}_6$  und  $\text{NOBF}_4$  im Molverhältnis 1/1 führt in quantitativer Reaktion bei Raumtemperatur in  $\text{SO}_2$  (I)

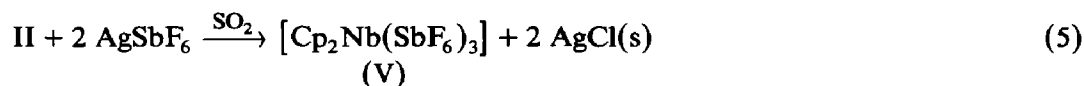
unter spontaner Gasentwicklung (NO) zur Oxidation des Niobocen-Komplexes entsprechend den Gleichungen 1 bzw. 2.



Verbindung II kann ebenfalls aus I und einem Äquivalent  $\text{AgSbF}_6$  unter Reduktion des  $\text{Ag}^+$  zu elementarem Silber dargestellt werden (Gl. 3), analog hierzu verläuft die Oxidation von I mit  $\text{AgAsF}_6$  (Gl. 4).



Denkbar wäre auch gewesen, daß sich I analog zu Titanocendichlorid verhält und es zur Substitution eines der Chloro-Liganden am Metallocen-System kommt [2,3]. Daß eine solche Substitutionsreaktion zunächst nicht eintritt, kann jedoch leicht aus thermodynamischen Überlegungen (s. thermodynamische Aspekte) aufgrund der leichten Oxidierbarkeit des  $\text{Nb}^{\text{IV}}$  verstanden werden. In beiden Alternativen fiele als in  $\text{SO}_2$  unlösliches Nebenprodukt ein Feststoff mit großer Gitterenergie an ( $\text{Ag}$  bzw.  $\text{AgCl}$ ), wobei jedoch die freiwerdende Energie aus dem Redox-Prozeß zusammen mit der Gitterenergie des gebildeten  $\text{Nb}^{\text{V}}$ -Komplexes bei weitem den möglichen Energiegewinn eines denkbaren F/Cl-Austausches am  $\text{Cp}_2\text{Nb}$ -System kompensiert. Andererseits verhält sich II analog zu  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  und reagiert mit zwei weiteren Äquivalenten  $\text{AgSbF}_6$  unter  $\text{AgCl}$ -Abscheidung zum Tris(hexafluoroantimonat)-Komplex V (Gl. 5).



Aufgrund IR-spektroskopischer Befunde (s. spektroskopische Aspekte) kann in V von einer Erniedrigung der  $O_h$ -Symmetrie der  $\text{SbF}_6^-$ -Einheit ausgegangen werden, sodaß V in Analogie zu II und seinem Ti-Homologen sicher besser als  $[\text{Cp}_2\text{Nb}(\text{SbF}_6)_2][\text{SbF}_6]$  formuliert werden sollte.

Nicht um eine Redox-Reaktion, sondern um den Aufbau eines noch komplexeren Anions handelt es sich bei der Umsetzung von II mit der äquimolaren Menge an  $\text{SbF}_5$  gemäß Gleichung 6.



Die Identität des  $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ -Ions in VI ist durch IR-Daten gesichert (spektroskopische Aspekte).

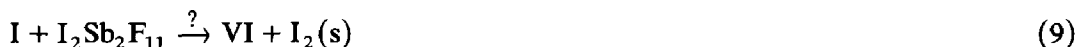
Hierzu im Gegensatz führt die Reaktion von I mit dem Pnikogenpentafluorid  $\text{AsF}_5$  wiederum zur Oxidation gemäß Gleichung 7.



Als weitere Oxidationsmittel wurden nun auch Iod-Kationen mit in die Untersuchungen einbezogen, und IV auf einem weiteren Wege quantitativ dargestellt (Gl. 8).



Interessant erschien, ob VI auch direkt aus I und  $I_2Sb_2F_{11}$  gemäß Gleichung 9 zugänglich wäre.



Diese Synthese scheiterte, da VI als im Gleichgewicht mit II und  $SbF_5$  stehend formuliert werden kann (Gl. 6) und Antimonpentafluorid spontan das in Gleichung 9 gebildete Iod stöchiometrisch zu  $I_3^+$  oxidiert (Gl. 10). Somit konnten im Reaktionsgemisch lediglich II,  $SbF_5$  und  $I_3SbF_6$  nebeneinander nachgewiesen werden (IR, UV-VIS, MS).



Eine zu Beginn der Arbeit zunächst nicht geplante Oxidations-Reaktion mit elementarem Fluor wurde jedoch als thermodynamisch außerordentlich begünstigt abgeschätzt (thermodynamische Aspekte) und gemäß Gleichung 11 nach einigen experimentellen Schwierigkeiten (spontane Entzündung von I mit  $F_2$  auch bei tieferen Temperaturen) aber mit der Überzeugung der Richtigkeit der abgeschätzten Enthalpie-Werte schließlich erfolgreich mit nahezu quantitativer Ausbeute durchgeführt.



Die Identität von II–VI ist für jeden Versuch durch Analysendaten (C/H), IR- und  $^1H$ -NMR-Spektren gesichert. Darüberhinaus wurden II durch Röntgenstrukturanalyse [15] und III durch  $^{19}F$ -NMR-Spektroskopie charakterisiert (Experimentelles).

### *Spektroskopische Aspekte*

In den  $^1H$ -NMR-Spektren von II–VI scheint entsprechend der Äquivalenz aller zehn Cp-Protonen jeweils nur ein Singulett im erwarteten Bereich auf (Experimentelles). Das Auftreten relativ breiter Signale kann durch das große Kernquadrupolmoment des Niobs [16] bei Anwesenheit eines elektrischen Feldgradienten im nicht-sphärischen Niobocendichlorid-Kation erklärt werden.

Die  $^{19}F$ -NMR-Spektren von III, dargestellt gemäß den Gleichungen 2 und 11, sind identisch und weisen jeweils nur eine Resonanz bei  $\delta = -140$  ppm (rel. zu  $CFCl_3$  in  $SO_2$ ) auf. Die chemische Verschiebung [17] und die nicht beobachtete  $^{19}F$ - $^{11}B$ -Kopplung [18] entsprechen den Literatur-Angaben für ionische  $BF_4^-$ -Derivate ( $\delta = -149.4$  ppm [17]).

Die IR-Spektren (Experimentelles) zeigen für II–VI sämtliche den Cp-Ringen zuzuordnende Banden [19], sowie Absorptionen entsprechend hochsymmetrischer, oktaedrischer  $EF_6^-$ -Einheiten (E = As, Sb) [20,21] im Fall von II bzw. IV ( $\nu_3$  und  $\nu_4$ ). Zusätzlich treten bei II–IV und VI Banden auf ( $300$ – $350$   $cm^{-1}$ ), die Nb–Cl-Streckschwingungen zugeordnet werden können [22]. Eine starke Verbreiterung und

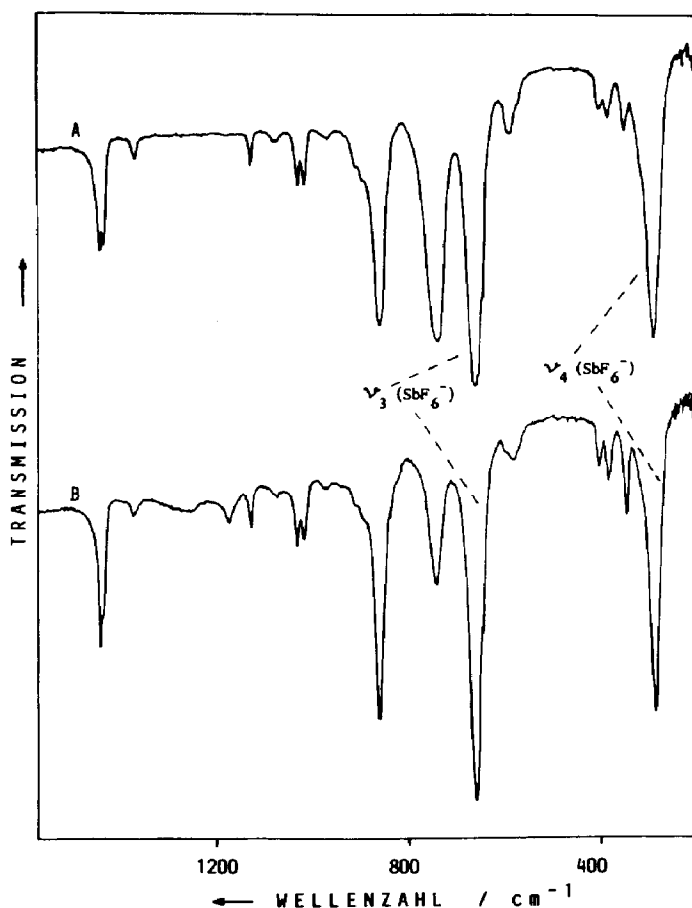


Fig. 1. IR-Spektrum von II (CsI-Preßling), dargestellt gemäß Gleichung 1 (B) und Gleichung 3 (A).

teilweise Aufspaltung der den  $\nu_3$ - und  $\nu_4$ -Schwingungen der  $\text{SbF}_6^-$ -Einheiten zuzuordnenden Banden in V deuten auf Symmetrierniedrigung des Anions und damit auf Koordination zum Nb hin [2]. Das Absorptionsmuster von VI mit  $\text{Sb} \cdots \text{F} \cdots \text{Sb}$ -Banden ist hinsichtlich des Komplex-Anions in Einklang mit Literatur-Werten anderer  $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ -Verbindungen [23,24]. Die Identität von II, III und IV, dargestellt nach verschiedenen Reaktionswegen, wurde eindeutig IR-spektroskopisch belegt (Fig. 1–3).

Entsprechend des ionischen Charakters von II–VI treten in den Massenspektren (EI, 70 eV) lediglich Fragmente, sowohl vom Kation ( $\text{Cp}_2\text{NbCl}_2^+$ ,  $\text{Cp}_2\text{NbCl}^+$ ,  $\text{CpNbCl}^+$ ; außer bei V) wie auch vom Anion ( $\text{EF}_4^+$ ,  $\text{EF}_3^+$ ,  $\text{EF}_2^+$ ,  $\text{EF}^+$ ) auf [vgl. 25]. Im Gegensatz zu  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{EF}_6)_2$  (Zersetzung bei ca.  $60^\circ\text{C}$  [2,3]) erweist sich  $[\text{Cp}_2\text{NbCl}_2][\text{EF}_6]$  (E = As, Sb) als thermisch relativ stabil (Zersetzungstemp.  $> 160^\circ\text{C}$ ), was auf einen verschiedenen Zersetzungsmechanismus der Ti- und Nb-Derivate hindeutet, was wiederum auf die Abwesenheit einer direkten  $\text{Nb} \cdots \text{F}$ -Wechselwirkung zurückgeführt werden kann. Hiermit in Einklang sind auch einerseits die Abwesenheit von Zersetzungsprodukten von II und IV wie  $\text{CpNbCl}_2\text{F}$  (Vgl.  $\text{CpTiF}_3$  bei Zersetzung von  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{AsF}_6)_2$  [3]) und andererseits die große Instabilität von V ( $\text{CpNbF}^+$ -Fragmentation im MS,  $m/z = 177$ ).

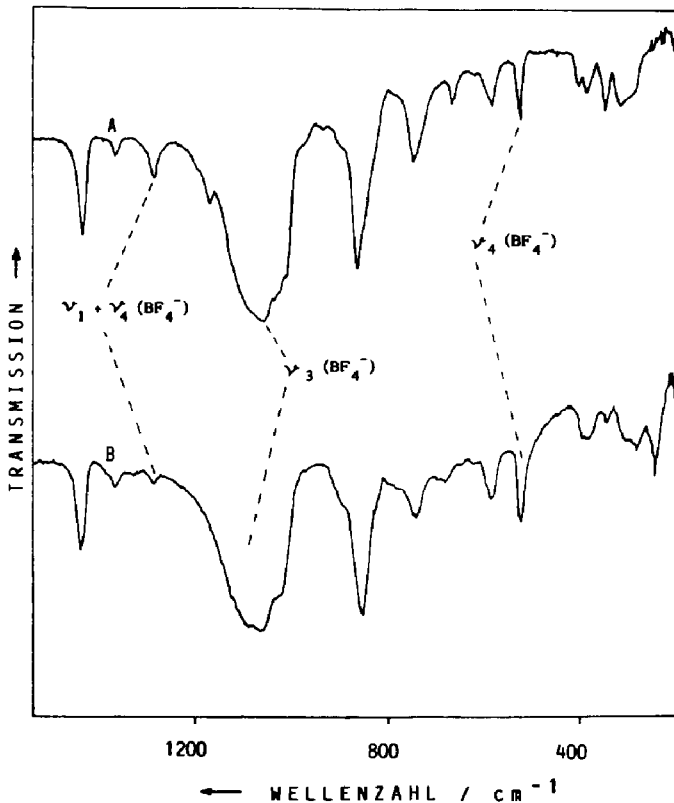


Fig. 2. IR-Spektrum von III (CsI-Preßling), dargestellt gemäß Gleichung 2 (A) und Gleichung 11 (B).

### Strukturelle Aspekte

Eine Diskussion der mittels Röntgenbeugung bestimmten Struktur von II findet sich in [15]. Zusammenfassend kann gesagt werden, daß II aus diskreten, hochsymmetrischen, oktaedrischen  $\text{SbF}_6^-$ -Anionen und  $\text{Cp}_2\text{NbCl}_2^+$ -Kationen mit annähernd tetraedrischer Koordination am Nb besteht. Die Nb–Cl-Bindung in II ist mit 2.341 Å deutlich kürzer als diejenige in I (2.470 Å) [26] und vergleichbar mit dem Nb–Cl-Abstand in  $[(\text{Cp}_2\text{NbCl})_2\text{O}^{2+}][\text{BF}_4^-]_2$  (2.370 Å) [26]. Eindeutig zeigt sich, daß aus sterischen Gründen die Koordinationszahl vier am Niob realisiert und das nicht-edelgaskonfigurierte 16-Valenzelektronen-Kation  $[\text{Cp}_2\text{NbCl}_2]^+$  ausgebildet wird, was isoelektronisch zum neutralen  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  ist. Anzeichen auf starke Kation–Anion-Kontakte in II lassen sich aus den Ergebnissen der Röntgendiffraktometrie nicht ableiten.

### Thermodynamische Aspekte

Die Reaktionsenthalpie entsprechend den Gleichungen 1, 2, 4 und 8 wurde abgeschätzt zu  $\Delta H(1) = -27$ ,  $\Delta H(2) = -14$ ,  $\Delta H(4) = -56$  und  $\Delta H(8) = -79$  kcal/mol [15]. Es ist zwar anzunehmen, daß diese Werte mit einem gewissen Fehler behaftet sind, so mögen einerseits einige der verwandten Daten entweder fehlerhaft abgeschätzt oder mit einem Meßfehler behaftet sein, andererseits wurden nur  $\Delta H$ - und nicht  $\Delta S$ -Werte diskutiert, dennoch führten diese bewusst einfach gehaltenen Abschätzungen in allen Fällen zur qualitativ richtigen Voraussage des Reaktions-

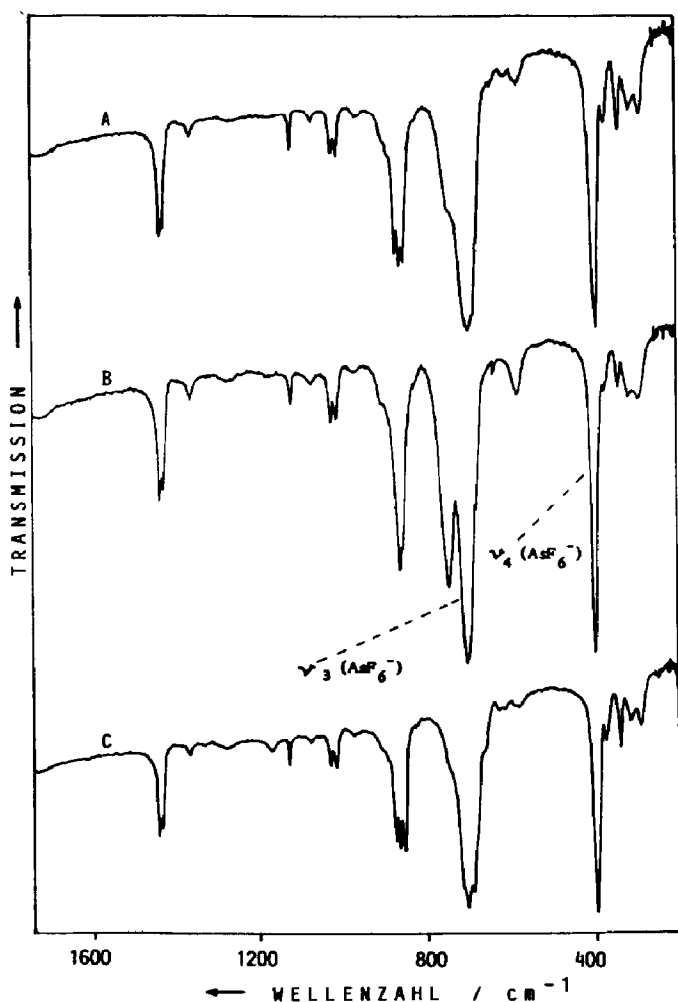
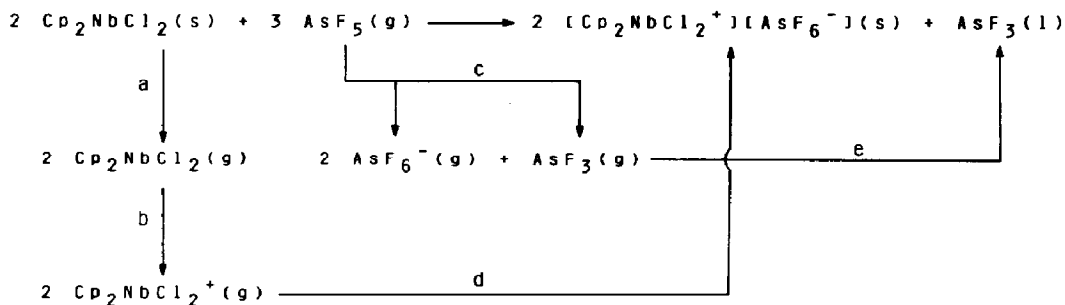
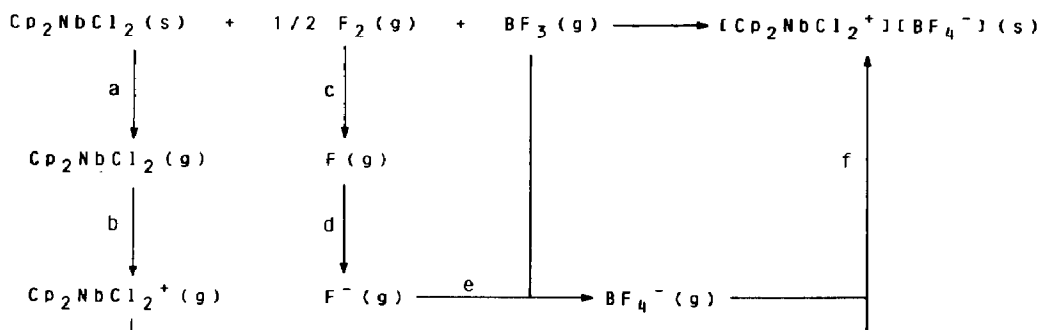


Fig. 3. IR-Spektrum von IV (Csl-Preßling), dargestellt gemäß Gleichung 4 (B), Gleichung 7 (A) und Gleichung 8 (C).



Schema 1. Thermodynamischer Zyklus zur Abschätzung der Reaktionsenthalpie gemäß Gleichung 7; Darstellung von IV. (a) Sublimationswärme von I: +23 kcal/mol; abgeschätzt gemäß [15] und der dort zitierten Literatur. (b) Ionisationspotential von I: +134 kcal/mol; abgeschätzt gemäß [15] und der dort zitierten Literatur. (c) Reaktionsenthalpie:  $3 \text{ AsF}_5(\text{g}) \rightarrow 2 \text{ AsF}_6^-(\text{g}) + \text{AsF}_3(\text{g})$ : -236 kcal/mol [27]. (d) Gitterenergie  $U$  (in kcal/mol), abgeschätzt aus dem stoffmengenbezogenen Volumen  $V_M$  (in  $\text{\AA}^3$ ) gemäß der linearen Beziehung:  $U = 556.3 (V_M)^{-0.33} + 23.3$  [28,29].  $V_M(\text{I}^+) = 252 \text{ \AA}^3$  [15],  $V_M(\text{AsF}_6^-) = 105 \text{ \AA}^3$  [27]. Hieraus erhält man:  $U(\text{IV}) = 105 \text{ kcal/mol}$ . (e) Verdampfungsenthalpie von  $\text{AsF}_3(\text{l})$ : 9 kcal/mol [27].



Schema 2. Thermodynamischer Zyklus zur Abschätzung der Reaktionsenthalpie gemäß Gleichung 11; Darstellung von III. (a) und (b) siehe Schema 1. (c) Atomisierungsenthalpie von Fluor: +18,9 kcal/mol [30]. (d) Elektronenaffinität von F(g): -83,7 kcal/mol [30]. (e) Fluoridionen-Affinität von BF<sub>3</sub>(g): -92 kcal/mol [28]. (f) Gitterenergie *U*, siehe Schema 1.  $V_M(\text{BF}_4^-) = 73 \text{ \AA}^3$  [15] und die dort zitierte Literatur. Hieraus erhält man:  $U(\text{III}) = 107 \text{ kcal/mol}$ .

verhaltens.

Hierdurch ermutigt, schätzten wir, basierend auf einem ähnlichen Modell, die Reaktionsenthalpien der Reaktionen entsprechend den Gleichungen 7 ( $\Delta H(7) = -71 \text{ kcal/mol}_{\text{IV}}$ ) und 11 ( $\Delta H(11) = -107 \text{ kcal/mol}_{\text{III}}$ ) ab (Schema 1, 2). Schließlich gelang tatsächlich die quantitative Synthese von IV und III gemäß den Gleichungen 7 und 11, die im Vorhinein mit Hilfe eines einfachen Born-Haber-Zyklus als thermodynamisch erlaubt aufgezeigt werden konnte. (1 kcal/mol = 4.184 kJ/mol).

## Experimentelles

Sämtliche Reaktionen wurden in bis ca. 7 bar druckfesten 20–50-ml-Glaskolben durchgeführt, die über 10 mm-Teflon-Ventilhähne (Young) absperrbar waren; die Verbindung mit der Vakuumanlage erfolgte über eine starre Glas-Swagelok-Schraubverbindung. Die Reaktionskolben und sämtliche Glasapparaturen wurden vor Versuchsbeginn am Vakuum zur Trocknung auf nahezu Rotglut erhitzt und anschließend mehrmals mit Bortrifluorid gespült. Alle Manipulationen wie das Ein- bzw. Umfüllen von Substanzen erfolgten in Reinstargon-Atmosphäre. Die Vakuumanlage selbst bestand aus geschweißtem Monel-Metall (Schweißtechnische Lehr- und Versuchsanstalt Berlin) mit Whitey-Absperrventilen. Die Absorption der Fluor-haltigen "Abgase" und überschüssigen Fluors selbst erfolgte vor der Kühlfalle (Glas) an Soda im vakuumfesten Cu-Rohrreaktor (20 cm Länge). Die Zugabe der gasigen Komponenten erfolgte volumetrisch mit Hilfe eines hochkorrosionsbeständigen mechanischen Manometers (Ashcroft). Sämtliche Gasdruckbehälter waren permanent mit der Reaktionsapparatur über Edelstahl-Leitungen verbunden, die Druckreduzierung erfolgte über zweistufige Ventile mit Manometer (Monel) und Spülvorrichtung (Union Carbide).

Cp<sub>2</sub>NbCl<sub>2</sub> (Aldrich), NOBF<sub>4</sub> (Alfa) und NOSbF<sub>6</sub> (Alfa) gelangten in handelsüblicher Reinheit zum Einsatz. AsF<sub>5</sub> (Union Carbide) und BF<sub>3</sub> (J.T. Baker) wurden durch einfache Destillation gereinigt. Die Reinigung von SbF<sub>5</sub> (Alfa) erfolgte durch doppelte Vakuumdestillation. Die Darstellung von AgAsF<sub>6</sub> und AgSbF<sub>6</sub> wurde wie bereits früher beschrieben durchgeführt [14], die von I<sub>3</sub>ASF<sub>6</sub>



erfolgte nach Literatur-Vorschrift [31]. Die Absorption von HF-Spuren im handelsüblichen Fluor (Union Carbide) erfolgte durch Kondensation des Fluors auf speziell getrocknetes NaF bei  $-196^{\circ}\text{C}$  in einer Monel-Kanne und 12-stündige Lagerung bei Raumtemperatur. Die Trocknung von  $\text{SO}_2$  (Messer-Griesheim) erfolgte über  $\text{CaH}_2$ -Pulver, die von  $\text{CFCl}_3$  (FREON-11) (Merck) über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  bzw. Molekularsieb ( $3 \text{ \AA}$ ).

MS: Varian MAT 311 A (EI, 70 eV);  $^1\text{H-NMR}$ : Bruker WP 80,  $^{19}\text{F-NMR}$ : Varian XL 200; IR: Perkin-Elmer 735 B.

In einem typischen Ansatz wurden in einem Reaktionsgefäß, bestehend aus zwei absperrbaren und getrennt beschickbaren Glaskolben, die über eine D4-Fritte in Verbindung standen, in einem Kolben das  $\text{Cp}_2\text{NbCl}_2$ , im anderen das Oxidationsmittel in  $\text{SO}_2$  gelöst und zusammengegeben. Nach Filtration über die inkorporierte Fritte (II–VI gut löslich in  $\text{SO}_2$ ; Ag und AgCl nahezu unlöslich in  $\text{SO}_2$ ) wurden Solvenz ( $\text{SO}_2$ ) und ggf. NO am dynamischen Vakuum abgezogen und das Rohprodukt aus  $\text{SO}_2$  umkristallisiert.

Zur Darstellung von III gemäß Gleichung 11 wurde die entsprechende Menge I in FREON-11 suspendiert und durch Kondensation bei  $-100^{\circ}\text{C}$  zuerst mit  $\text{BF}_3$  und anschließend mit  $\text{F}_2$  versetzt. Die Reaktionsmischung wurde dann auf Raumtemperatur erwärmt, 2 h nachgerührt und i. Vak. zur Trockne eingengt. Die erste Umkristallisation erfolgte wiederum aus  $\text{SO}_2$ , die zweite aus einer  $\text{AsF}_3/\text{SO}_2$ -Mischung.

Da sämtliche Versuche exakt stöchiometrisch entsprechend den Gleichungen 1–9 und 11 durchgeführt wurden (Einwaagefehler  $\leq 1\%$ ) ergeben sich die Ansätze aus den jeweiligen Ausbeuten, die zusammen mit weiteren experimentellen und analytischen Daten in Tab. 1 angegeben sind.

Tabelle 1

Präparative und analytische Daten zur Darstellung der Komplexe II–VI

Komplex	Gleichung	Ausbeute (g, (%))	Analyse: (%) C, gef. (ber.) H, gef. (ber.)	M (g/mol)	$T_{\text{Zers.}}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$^1\text{H-NMR}$ : $\delta$ (ppm) (in $\text{SO}_2$ , $22^{\circ}\text{C}$ , rel. zu TMS)
II	1	5.309 (98)	22.23 (22.67) 1.63 (1.90)	529.74	> 164	6.97 s
II	3	0.103 (93)	22.98 (22.67) 1.87 (1.90)	529.74	> 169	7.07 s
III	2	1.415 (96)	31.14 (31.54) 2.59 (2.65)	380.81	> 162	7.10 s
III	11	1.105 (89)	31.09 (31.54) 2.67 (2.65)	380.81	> 160	7.03 s
IV	4	0.337 (92)	24.67 (24.87) 2.14 (2.09)	482.91	> 175	7.10 s, br.
IV	7	0.927 (100)	24.52 (24.87) 2.29 (2.09)	482.91	> 174	7.15 s, br.
IV	8	1.371 (99)	24.16 (24.87) 1.96 (2.09)	482.91	> 176	7.06 s, br.
V	5	n.b.	12.71 (12.91) 1.79 (1.08)	930.32	Zers.	7.10 s
VI	6	0.719 (100)	16.53 (16.09) 1.47 (1.35)	746.48	Zers.	n.b.

## Dank

Wir danken der Technischen Universität Berlin für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit (Forschungsinitiativprojekt FIP 5/12) und Herrn Prof.Dr. H. Köpf für sein förderndes Interesse. Den folgenden Mitarbeitern unseres Institutes sind wir zu Dank verpflichtet: D. Bernhardt (Mikroelementaranalyse), M. Dettlaff ( $^1\text{H-NMR}$ ), A. Hollmann (IR) und A. Stöckel (MS). Herrn Petermann danken wir für die Konstruktion und Anfertigung des Fluor/Fluorid-Absorbers in seiner Freizeit. Unserer besonderer Dank gilt den Herren Prof.Dr. J. Passmore and S. Parsons (B.Sc.) von der University of New Brunswick für ihr Interesse an dieser Arbeit und die Aufnahme der  $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektren.

## Literatur

- 1 P. Gowik und Th. Klapötke, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- 2 Th. Klapötke, *Polyhedron*, 7 (1988) 1221.
- 3 Th. Klapötke und U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.*, 356 (1988) 173.
- 4 G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel (Hrsg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 3, Pergamon Press, Oxford, 1982.
- 5 D. Brown, in J.C. Bailar, H.J. Emeléus, R. Nyholm und A.F. Trotman-Dickenson (Hrsg.), *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 3, Pergamon Press, Oxford, 1973, S. 619.
- 6 J.E. Huheey, in *Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1988, S. 139 und 903.
- 7 A. Antinolo, M. Fajardo, A. Otero und P. Royo, *J. Organomet. Chem.*, 265 (1984) 35.
- 8 J.C. Brantley, U.S.Pat. 2921948 (1960); C.A. 54 (1960) 11048.
- 9 J. Sala-Pala, J. Roue und J.E. Guerschais, *J. Mol. Catal.*, 7 (1980) 141.
- 10 Yu.A. Ol'dekop und V.A. Knizhnikov, *Vestsi Akad. Nauk. BSSR, Ser. Khim Nauk.*, (1979) 78; C.A. 92 (1980) 58915.
- 11 K. Prout, T.S. Cameron, R.A. Forder, S.R. Critchley, B. Denton und G.V. Rees, *Acta Cryst.*, 30B (1974) 2290.
- 12 W.E. Douglas und M.L.H. Green, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1972) 1796.
- 13 A. Fakhri, Y. Mugnier, R. Broussier und B. Gautheron, *J. Organomet. Chem.*, 279 (1985) C15.
- 14 Th. Klapötke, *Polyhedron*, 8 (1989) 311.
- 15 P. Gowik, Th. Klapötke und J. Pickardt, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, im Druck.
- 16 C. Brevard und P. Granger, in *Handbook of High Resolution Multinuclear NMR*, John Wiley & Sons, New York (1981).
- 17 J.J. Harris, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 1627.
- 18 E.L. Muetterties und W.D. Phillips, *J. Am. Chem. Soc.*, 81 (1959) 1084.
- 19 H.P. Fritz, *Adv. Organometal. Chem.*, 1 (1964) 239.
- 20 G.M. Begun und A.C. Rutenberg, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 2212.
- 21 T. Birchall, P.A.W. Dean und R.J. Gillespie, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 1777.
- 22 A.M. Andreu, F.A. Jalón und A. Otero, *J. Organomet. Chem.*, 353 (1988) 185.
- 23 B. Frlc und J.H. Holloway, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1975) 535.
- 24 C. Lau und J. Passmore, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1973) 2528.
- 25 F.W. Siegert und H.J. De Liefde Meijer, *J. Organomet. Chem.*, 23 (1970) 177.
- 26 J.C. Green, M.L.H. Green und C.K. Prout, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1972) 421.
- 27 N. Burford, J. Passmore und J.C.P. Sanders, in J.F. Liebman und A. Greensberg (Hrsg.), *Molecular Structure and Bonding*, Vol. 11, *Isoelectronic and Plezmeioelectronic Relationships*, VCH Verlag Chemie, Weinheim (1988); und die dort zitierte Literatur.
- 28 T.E. Mallouk, G.L. Rosenthal, G. Müller, R. Brusasco und N. Bartlett, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 3167.
- 29 T.J. Richardson, F.L. Tarzella und N. Bartlett, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 4937.
- 30 D.A. Johnson, *Some thermodynamic aspects of inorganic chemistry*, Cambridge University Press, Cambridge, 2. Auflage, (1982) Anhang.
- 31 J. Passmore und P. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1976) 804.