

CARBONYL(ORGANOELEMENT-IVB-BISMUTIN)ÜBERGANGSMETALL-KOMPLEXE

DARSTELLUNG UND KOMPLEXCHEMISCHES VERHALTEN VON TRI-*t*-BUTYL-, TRIS(TRIMETHYLGERMYL)- UND TRIS(TRIMETHYLSTANNYL)BISMUTIN

HERBERT SCHUMANN* und HANS JOACHIM BREUNIG

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin, Berlin (Deutschland)

(Eingegangen den 26. September 1974)

Summary

BiCl_3 reacts with *t*-butylmagnesium chloride to form tri-*t*-butylbismuthine (I). The reaction of triethylbismuthine with trimethylstannane results in the elimination of ethane and formation of tris(trimethylstannyl)bismuthine (III). Hexacarbonyl-chromium, -molybdenum and -tungsten, as well as tetracarbonylnickel react with I, tris(trimethylgermyl)bismuthine (II), and III with substitution of one CO-ligand, yielding pentacarbonyltris(trimethylelement-IVb)-bismuthine-chromium, -molybdenum, and -tungsten, and tricarbonyltris(trimethylelement-IVb)bismuthinenickel, respectively. The IR, Raman and ^1H NMR spectra of the new compounds are discussed.

Zusammenfassung

BiCl_3 reagiert mit *t*-Butylmagnesiumchlorid unter Bildung von Tri-*t*-butylbismutin (I). Die Umsetzung von Triäthylbismutin mit Trimethylstannan führt unter Abspaltung von Äthan zur Bildung von Tris(trimethylstannyl)bismutin (III). Hexacarbonyl-chrom, -molybdän, und -wolfram, sowie Tetracarbonylnickel reagieren mit I, Tris(trimethylgermyl)bismutin (II) und III unter Substitution eines CO-Liganden zu Pentacarbonyl-tris(trimethylelement-IVb)bismutin-chrom, -molybdän und -wolfram bzw. zu Tricarbonyl-tris(trimethylelement-IVb)bismutin-nickel. Die IR-, Raman- und ^1H -NMR-Spektren werden diskutiert.

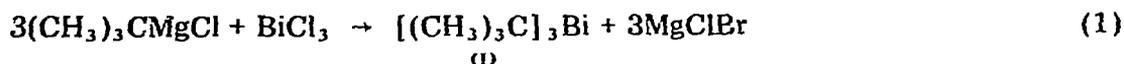
Einleitung

In unseren bisherigen Untersuchungen konnten wir zeigen, dass Tris(trimethylelement-IVb)phosphine [1, 2], -arsine [3] und -stibine [4-6] mit Metall-

carbonylen unter Substitution eines CO-Liganden erstaunlich stabile Komplexe bilden. Die zur Vervollständigung dieser Reihe benötigten Tris(trimethylelement-IVb)bismutine waren bisher bis auf eine Ausnahme, Tris(trimethylgermyl)bismutin [7], noch nicht bekannt. Ausserdem war zu erwarten, dass diese Derivate sehr instabil und extrem empfindlich gegenüber Sauerstoff und Hydrolyse sein sollten. Die an den oben beschriebenen Verbindungen gewonnene Erfahrung, dass diese IVb-Vb-Verbindungen durch Komplexbildung mit Metallcarbonylen eine Stabilitätszunahme erfahren, liess uns eine Synthese solcher Tris(trimethylelement-IVb)bismutin-Metallcarbonyl-Komplexe aussichtsvoll erscheinen.

Tris(trimethylelement-IVb)bismutine

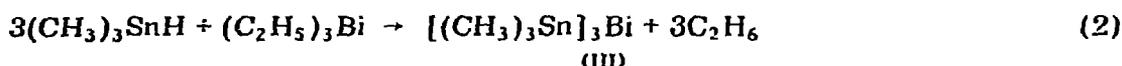
BiCl_3 reagiert bei Raumtemperatur heftig mit einer ätherischen Lösung von t-Butylmagnesiumchlorid unter Bildung von Tri-t-butyl-bismutin (I):



I lässt sich durch Destillation bei 43 bis 52°/0.2 Torr in Form einer gelben Flüssigkeit gewinnen, die wegen ihrer extremen Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff und Wasser nicht weiter gereinigt werden kann. Sie zerfällt selbst bei -60° unter Inertgasatmosphäre langsam unter Schwarzfärbung. Elementaranalysen ergaben aus diesen Gründen keine befriedigenden Werte. Entsprechende Schwierigkeiten verhinderten bisher die Synthese von Tris(trimethylsilyl)bismutin. Alle Versuche, diese Verbindung durch Umsetzung von Li_3Bi oder Na_3Bi mit Trimethylchlorsilan, von Triäthylbismutin mit Trimethylsilan oder von BiCl_3 mit Trimethylchlorsilan und Magnesium in Tetrahydrofuran darzustellen, führten nur zu schwarz gefärbten Lösungen. Allenfalls deren Infrarotspektren liessen auf die Anwesenheit von Tris(trimethylsilyl)bismutin schliessen.

Tris(trimethylgermyl)bismutin (II) ist bekannt und durch Umsetzung von Bi mit Na und Trimethylchlorgerman in flüssigem Ammoniak leicht zugänglich [7].

Bei der Umsetzung von Na_3Bi mit Trimethylzinnchlorid in flüssigem Ammoniak entsteht kein Tris(trimethylstannyl)bismutin (III), sondern nur Hexamethyldistannan neben NaCl. Die Synthese von III gelang jedoch in Anlehnung an ein Verfahren von Vyasankin [8] durch Erhitzen einer Mischung aus Trimethylstannan und Triäthylbismutin im Vakuum auf 80°.

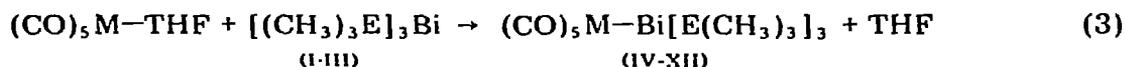


Nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile bleibt eine gelbe, ölige Flüssigkeit zurück, die sich auch im Hochvakuum nicht unzersetzt destillieren lässt. Hierbei kann nur Hexamethyldistannan als Zersetzungsprodukt gewonnen werden. III konnte nur durch Spektren und durch die Bildung von Komplexen identifiziert werden.

Pentacarbonyl-tri-t-butyl-, -tris(trimethylgermyl)-, -tris(trimethylstannyl)-bismutin-chrom-, -molybdän und -wolfram

Bestrahlt man Lösungen von Hexacarbonyl-chrom-, -molybdän oder -wolf-

ram in Tetrahydrofuran (THF) mit UV-Licht und rührt die Lösungen der dabei entstehenden Pentacarbonyl-THF-Metall-Komplexe anschliessend mehrere Stunden bei 0° mit I, II oder III, so bleiben nach Entfernung des Lösungsmittels die Komplexe Pentacarbonyl-tri-t-butyl-bismutin-chrom (IV), -molybdän (V), -wolfram (VI), Pentacarbonyl-tris(trimethylgermyl)bismutin-chrom (VII), -molybdän (VIII), -wolfram (IX) sowie Pentacarbonyl-tris(trimethylstannyl)-bismutin-chrom (X), -molybdän (XI) und -wolfram (XII) als durch Verunreinigungen schwarz gefärbte Pulver oder Öle in 30-40% Rohausbeute zurück:



(IV, E = C; M = Cr. V, E = C; M = Mo. VI, E = C; M = W. VII, E = Ge; M = Cr. VIII, E = Ge; M = Mo. IX, E = Ge; M = W. X, E = Sn; M = Cr. XI, E = Sn; M = Mo. XII, E = Sn; M = W.)

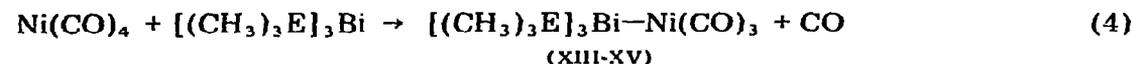
Die Reinigung gelingt im Fall der Derivate von Tri-t-butyl-bismutin (IV-VI) durch Vakuumsublimation, wobei IV-VI als farblose Kristalle anfallen, die an der Luft nur wenige Stunden stabil sind und sich auch beim Aufbewahren unter Luftausschluss bei -20° nach einer Woche gelb färben.

Die Komplexe VII-XII können auch durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Pentan (Auflösen bei 20°, Ausfällen bei -60°) nicht vollständig von dem als Ausgangsmaterial verwendeten Hexacarbonylmetall abgetrennt werden. Aus diesem Grunde war es nicht möglich befriedigende Elementaranalysen zu erhalten. VII-XII fallen bei -60° als farblose Kristalle an, die sich bei Raumtemperatur unter Schwarzfärbung und Bildung von Cr(CO)₆, Mo(CO)₆ bzw. W(CO)₆ zersetzen. IV-XII lösen sich gut in Pentan und Benzol, wobei jedoch schon nach kurzer Zeit Zersetzung und Bildung schwarzer Niederschläge eintritt.

Tricarbonyl-tri-t-butyl-, -tris(trimethylgermyl)- und -tris(trimethylstannyl)-bismutin-nickel

Bei der Umsetzung äquimolarer Mengen von Tetracarbonylnickel und I, II oder III in Pentan bei Raumtemperatur tritt bereits nach kurzer Zeit Reaktion ein unter Bildung von Kohlenmonoxid. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man Tricarbonyl-tri-t-butyl-bismutin-nickel (XIII) in Form farbloser Kristalle, die durch Umkristallisieren aus Pentan gereinigt werden. Tricarbonyl-tris(trimethylgermyl)bismutin- (XIV) und -tris(trimethylstannyl)-bismutin-nickel (XV) fallen dagegen als Öle an, die auch bei -60° nicht kristallin erhalten werden können.

XIII-XV entzünden sich an der Luft und zersetzen sich besonders im gelösten Zustand rasch unter Schwarzfärbung.



(XIII, E = C. XIV, E = Ge. XV, E = Sn.)

Spektroskopische Untersuchungen

Infrarot- und Raman-Spektren

Tri-t-butyl-(I), Tris(trimethylgermyl)-(II) und Tris(trimethylstannyl)-bismutin (III). Obwohl II schon in der Literatur beschrieben wurde, liegen mit Ausnahme einer zu Vergleichszwecken getroffenen Zuordnung der Bismut-Germanium-Schwingungen [7, 9] noch keine umfassenden Angaben über das Schwingungsspektrum dieser Verbindung vor. Bei der Zuordnung der von uns im Bereich zwischen 4000 und 30 cm^{-1} aufgenommenen IR- und Raman-Spektren zogen wir zum Vergleich die zugeordneten Spektren von Tri-t-butyl- [6], Tris(trimethylgermyl)-, Tris(trimethylstannyl)-stibin [5] und Trimethylbismutin [10] heran. Aus der Annahme, dass der zentrale Molekülteil pyramidal gebaut ist, folgt für alle Bauteile des Molekülgerüsts von I-III die Symmetrie C_{3v} . Für jeden der Molekülteile, nämlich die BiE_3 -, die EC_3 - und die CH_3 -Einheiten sind demnach je zwei Valenzschwingungen $\nu_s[(A_1)p]$ und $\nu_{as}[(E)dp]$ und zwei Defor-

TABELLE I

IR-ABSORPTIONEN ^a UND RAMAN-LINIEN ^b (IN cm^{-1}) VON I, II UND III

Zuordnung	I		II	III
	IR	RL	IR	IR
$\nu_{as}(\text{CH}_3)$	2960 st		2965 st	2970 st
$\nu_s(\text{CH}_3)$	2908 st		2900 st	2900 st
Oberschwingung	2835 s			2860 (Sch)
Oberschwingung	2762 s		2790 s	
Oberschwingung	2738 s			
Oberschwingung	2705 m			
			2435 s	2332 s
			1810 s	1688 s
			1775 s	1670 s
			1460 s	1445 s
				1412 s
$\delta_{as}(\text{CH}_3)$	1465 st		1402 m	1375 st
	1438 (Sch)		1260 (Sch)	1258 st
$\delta_s(\text{CH}_3)$	1380 (Sch)		1235 m	1185 m
	1363 st		1225 st	1178 m
+	1260 s		1155 m	1095 s
	1195 s			1015 s
$\rho(\text{CH}_3)$	1182 s			915 s
	1135 st	1152 (8)		792 (Sch)
+	1011 st		805 st	750 st
	932 m		750 (Sch)	690 s
$\nu(\text{CC}_3)$	882 s			
	795 st	800 (5)		
	748 s			
$\nu_{as}(\text{MC}_3)$			586 st	511 st
$\nu_s(\text{MC}_3)$			554 st	494 st
$\nu(\text{EtM}_3)$		487 (8)	212 st	158 st
$\delta(\text{MC}_3)$		221 (10)	195 (Sch)	128 st
+		120 (3)	188 (Sch)	108 s
$\delta(\text{EtM}_3)$			65 m	55 m

^a Perkin-Elmer IR-Spektrophotometer 457, 0.1 mm Schichtdicke in Substanz und Polytec, FIR-30-Fourierspektrophotometer, 0.2 mm Schichtdicke in Substanz. ^b Raman-Spektrophotometer Cary 82, in Substanz, Krypton-Laser, Spectra-Physics, 647, 1 nm-Linie.

TABELLE 2

IR-ABSORPTIONEN ^a (IN cm⁻¹) UND RAMAN-LINIEN ^b (IN cm⁻¹) VON IV-VI

Zuordnung	IV		V		VI	
	IR	RL	IR	RL	IR	RL
$\nu(\text{CO})(A_1^2)$	2055 m	2049 (1)	2055 m		2065 m	2065 (1)
$\nu(\text{CO})(B_1)$		1972 (3)			1952 s	1970 (4)
$\nu(\text{CO})(E)$	1935 st	1928 (0)	1947 st		1935 s	
$\nu(\text{CO})(E)$			1938 st			1927 (1)
$\nu(\text{CO})(A_1)$	1905 s	1913 (1)	1015 s		1905 s	1910 (1)
$\rho(\text{CH}_3)$	1142 s	1142 (1)	1145 m	1140 (1)	1142 s	1145 (2)
$\rho(\text{CH}_3)$	1132 m	1132 (2)	1132 st		1130 m	1131 (2)
$\rho(\text{CH}_3)$	1010 m		1011 s		1010 s	
$\nu_{as}(\text{CC}_3)$	930 s		932 s		935 s	
$\nu_s(\text{CC}_3)$	795 s	790 (2)	791 s	795 (1)	792 s	785 (2)
$\delta(\text{MCO})$	671 st		675 s		600 st	
$\delta(\text{MCO})$			653 s		578 st	
$\delta(\text{MCO})$			610 st			
$\delta(\text{MCO})$	550 s		587 st			
$\nu_s(\text{BiC}_3)$		486 (9)		485 (6)		485 (5)
$\nu(\text{MC}_5)$						470 (2)
$\nu(\text{MC}_5)$	463 m			418 (3)	410 m	430 (4)
$\nu(\text{MC}_5)$		400 (4)	392 (Sch)		385 st	390 (1)
$\nu(\text{MC}_5)$			380 st			
δ		}				220 (5)
			222 (6)			190 (2)
			190 (2)			190 (2)
			155 (8)			
			128 (7)		125 (5)	112 (10)
			122 (7)			
	100 (0)		78 (10)		85 (8)	

^a Perkin-Elmer IR-Spektrometer 457, in Pentan [$\nu(\text{CO})$] und Nujol zwischen CsJ. ^b Raman-Spektrometer Cary 82, Krypton-Laser, Spectra-Physics, 647. 1 nm-Linie in polykristalliner Substanz.

mationsschwingungen $\delta_s[(A_1)p]$ und $\delta_{as}[(E)dp]$ zu erwarten, die sowohl infrarot- als auch ramanaktiv sein sollten. Die gefundenen Banden zeigt Tabelle 1. Ebenso, wie bei den entsprechenden Banden der Organometallstibine [5, 6] findet sich auch bei I-III im Erwartungsbereich der BiE_3 -Valenzschwingungen sowohl im Infrarot- als auch im Raman-Spektrum jeweils nur eine Bande.

Komplexe. Die IR-Spektren der Komplexe IV-XV wurden im Bereich der CO-Valenzschwingungen an Pentanlösungen, im Bereich von 1200-50 cm⁻¹ an Nujolsuspensionen gemessen. Die Raman-Spektren von IV-VI wurden an den Kristallen aufgenommen.

Bei der Komplexbildung entsteht aus der C_{3v} -Einheit des Liganden und der C_{4v} -Einheit des Pentacarbonylmetallgerüsts ein Molekül der Gesamtsymmetrie C_s . Demnach wären 5 infrarot- und ramanaktive CO-Valenzschwingungsbanden entsprechend der Zahl der CO-Gruppen zu erwarten. Wie bei den Pentacarbonylorganometallstibin-chrom-, -molybdän- und -wolfram-Komplexen [5] kann jedoch in erster Näherung C_{4v} -Symmetrie angenommen werden. Eine deutliche Aufspaltung der $\nu[\text{CO}(E)]$ ist, wie die Tabellen 2 und 3 zeigen, im Falle der Molybdänkomplexe V, VIII, XI, sowie bei den Wolfram komplexen mit den schweren Liganden IX und XII zu beobachten. Die $\nu[\text{CO}(B_1)]$ ist im Falle von VII-XII von den Absorptionen der F_{1u} -Banden der Hexacarbonylmetalle über-

TABELLE 3

IR-ABSORPTIONEN ^a (IN cm⁻¹) VON VII-XII

Zuordnung	VII	VIII	IX	X	XI	XII
$\nu(\text{CO})(A_1^2)$	2050 m	2080 m	2080 m	2059 m	2078 s	2060 m
$\nu(\text{CO})(E)$	1930 st	1939 st	1930 st	1940 st	1950 st	1942 st
$\nu(\text{CO})(E)$		1929 st	1925 (Sch)		1929 (Sch)	1928 st
		1910 s				
$\nu(\text{CO})(A_1^2)$	1900 s	1887 s	1900 s	1910 s		1905 (Sch)
$\delta(\text{CH}_3)$	1260 s	1260 s		1170 s		
$\delta(\text{CH}_3)$	1220 s	1235 s	1232 m	1155 s		
			1008 s	1090 s		
				1020 s		
$\rho(\text{CH}_3)$	820 s	830 m	841 st	800 m	800 m	800 s
$\rho(\text{CH}_3)$	805 m	810 m	809 st	760 s		770 s
$\delta(\text{MCO})$	669 (Sch)	665 m	587 st	670 (Sch)	662 m	593 st
$\delta(\text{MCO})$	660 (Sch)			662 st	608 s	568 st
$\delta(\text{MCO})$	655 st			652 st	591 st	
$\delta(\text{MCO})$	620 s					
$\nu_{\text{as}}(\text{MC}_3)$	605 m	610 m	598 st	528 s	528 m	525 m
$\nu_{\text{s}}(\text{MC}_3)$	555 (Sch)	558 m	555 st	502 s	505 s	498 m
$\nu(\text{MC}_5)$	441 st	370 st	468 s	460 st	405 (Sch)	435 m
			432 s	445 (Sch)	390 (Sch)	412 s
+			408 s		370 st	381 st
			383 st			371 (Sch)
$\nu(\text{BiM}_3)$	212 m	210 st	212 s			195 m
	195 m	193 (Sch)	196 s			150 (Sch)
+	171 m	158 m	181 s			139 m
	138 m	95 m	150 s			
$\delta(\text{MC}_3)$	100 m	69 s				
	60 m	55 s				

^a Perkin—Elmer IR-Spektrophotometer 457, in Pentan [$\nu(\text{CO})$] und Nujol zwischen CsI und Polytec, FIR-30-Fourierspektrophotometer, 0.2 mm Schichtdicke in Nujol.

deckt, die als Verunreinigungen nicht zu entfernen waren. Von VII-XII konnten keine Raman-Spektren aufgenommen werden, da die Komplexe im Laserstrahl zerfielen. Bei V waren die Ramanemissionen im Bereich der $\nu(\text{CO})$ so wenig intensiv, dass keine Zuordnung getroffen werden konnte.

Im Falle der Tricarbonylnickelkomplexe bleibt die Symmetrie C_{3v} er-

TABELLE 4

IR-ABSORPTIONEN ^a (IN cm⁻¹) VON XIII-XV

Zuordnung	XIII	XIV	XV
$\nu(\text{CO})(A_1)$	2060 st	2060 m	2050 m
$\nu(\text{CO})(A_1)$	2042 m	2042 st	
$\nu(\text{CO})(E)$	1962 st	1982 st	1978 st
$\rho_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	1012 m	800 st	750 st
$\rho_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	1135 st	730 (Sch)	690 s
$\nu(\text{MC}_3)$	910 m	595 st	512 st
$\nu(\text{MC}_3)$	792 st	560 st	495 st
$\delta[\text{Ni}(\text{CO})_3]$	485 (Sch)		
$\delta[\text{Ni}(\text{CO})_3]$	460 st	456 s	
$\nu(\text{NiC})$		420 s	
$\nu(\text{NiC})$	365 m	375 s	

^a Perkin—Elmer IR-Spektrophotometer 457; in Pentan [$\nu(\text{CO})$] und Nujol zwischen CsI.

TABELLE 5

¹H-NMR-DATEN ^a DER VERBINDUNGEN I-XIV

Verbindungen	δ	$J(^1\text{HC}^{117}\text{Sn})$	$J(^1\text{HC}^{119}\text{Sn})$
$[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_3\text{Bi}$	(I) 110		
$[(\text{CH}_3)_3\text{Ge}]_3\text{Bi}$	(II) 58		
$[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_3\text{Bi}$	(III) 34	47.6	54.0
$[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_3\text{BiCr}(\text{CO})_5$	(IV) 98		
$[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_3\text{BiMo}(\text{CO})_5$	(V) 97		
$[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_3\text{BiW}(\text{CO})_5$	(VI) 96		
$[(\text{CH}_3)_3\text{Ge}]_3\text{BiCr}(\text{CO})_5$	(VII) 8		
$[(\text{CH}_3)_3\text{Ge}]_3\text{BiMo}(\text{CO})_5$	(VIII) 33		
$[(\text{CH}_3)_3\text{Ge}]_3\text{BiW}(\text{CO})_5$	(IX) 41		
$[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_3\text{BiCr}(\text{CO})_5$	(X) 62		
$[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_3\text{BiMo}(\text{CO})_5$	(XI) 26	49.1	56.3
$[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_3\text{BiW}(\text{CO})_5$	(XII) 100		
$[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_3\text{BiNi}(\text{CO})_3$	(XIII) 131		
$[(\text{CH}_3)_3\text{Ge}]_3\text{BiNi}(\text{CO})_3$	(XIV) 59		

^a Alle Werte in Hz. Varian A60, 60 MHz, ca. 5% Lösungen in Benzol, TMS als externer Standard.

halten. Demnach sind hier je zwei CO-Valenz- und Deformationsschwingungen, sowie zwei NiC₃-Valenz- und Deformationsschwingungen der Rassen A₁ und E zu erwarten. Im wesentlichen entsprechen die Werte der Tabelle 4 den Erwartungen, wenn auch bei XIII und XIV im Bereich um 2000 cm⁻¹ noch je eine zusätzliche Bande gefunden wird, was auf eine Erniedrigung der Symmetrie hindeutet. Die Zuordnung der Banden orientiert sich an den Spektren der entsprechenden Stibin-komplexe [6] und an dem von Tricarbonyltrimethylphosphin-nickel [11].

¹H-NMR-Spektren

Die ¹H-NMR-Spektren der Liganden I, III und der Komplexe IV-XV wurden von benzolischen Lösungen der Verbindungen zur Reinheitskontrolle aufgenommen. Sie zeigen ein Singulett-Signal, das im Falle der Zinn-Verbindungen von Kopplungssatelliten-Signalen umgeben ist. Die Werte der chemischen Verschiebung, gemessen gegen TMS als externem Standard sind Tabelle 5 zu entnehmen.

Experimentelles

Alle Reaktionen wurden in sorgfältig von Wasser und Sauerstoff befreiter Argonatmosphäre durchgeführt.

Tri-*t*-butyl-bismutin (I)

Zu einer Grignardlösung aus 38.9 g (1.6 Mol) Magnesium-spänen und 138.1 g (1.6 Mol) *t*-Butylchlorid in 1.5 l absolutem Äther werden 126.1 g (0.4 Mol) festes Bismutchlorid gegeben. Nach einer kurzen Anlaufzeit setzt eine heftige Reaktion ein und das Gemisch färbt sich schwarz. Nach 1.5 Stunden ist die Zugabe beendet. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch 2 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Dann wird die Ätherphase vom festen Rückstand durch eine Umkehrfritte abgetrennt. Nach Abdestillieren des Äthers bleibt rohes I zurück, das durch Vakuumdestillation bei 43-52°/0.2 Torr als gelbe Flüssigkeit erhalten wird. Ausbeute: 27.2 g (17.9% d.Th.)

TABELLE 6
DARSTELLUNG DER VERBINDUNGEN IV-XV

Diammin	M' (CO) _n		Reakt., Zeit (Min)	Reaktionsprodukt	Ausbeute		Zers.-Punkt (°C)				
	mMol	B			g	%					
C	3.8	10	Cr	2.2	10	120	(CO) ₅ CrBi(C(CH ₃) ₃) ₃	(IV)	3.6	62	138
C	3.8	10	Mo	2.6	10	780	(CO) ₅ MoBi(C(CH ₃) ₃) ₃	(V)	3.7	63	168
C	3.8	10	W	3.5	10	180	(CO) ₅ WBi(C(CH ₃) ₃) ₃	(VI)	3.5	49	192
Ge	5.6	10	Cr	2.2	10	120	(CO) ₅ CrBi(Ge(CH ₃) ₃) ₃	(VII)	1.8	24	<80
Ge	5.6	10	Mo	2.6	10	900	(CO) ₅ MoBi(Ge(CH ₃) ₃) ₃	(VIII)	2.3	20	<80
Ge	5.6	10	W	3.5	10	180	(CO) ₅ WBi(Ge(CH ₃) ₃) ₃	(IX)	2.7	31	<80
Sn	7.0	10	Cr	2.2	10	120	(CO) ₅ CrBi(Sn(CH ₃) ₃) ₃	(X)	3.1	35	<80
Sn	7.0	10	Mo	2.6	10	1080	(CO) ₅ MoBi(Sn(CH ₃) ₃) ₃	(XI)	2.0	21	<80
Sn	7.0	10	W	3.5	10	240	(CO) ₅ WBi(Sn(CH ₃) ₃) ₃	(XII)	2.6	26	<80
C	3.8	10	Ni	1.7	10	1200	(CO) ₃ NiBi(C(CH ₃) ₃) ₃	(XIII)	4.0	76	65
Ge	5.6	10	Ni	1.7	10	1500	(CO) ₃ NiBi(Ge(CH ₃) ₃) ₃	(XIV)	3.1	44	61
Sn	7.0	10	Ni	1.7	10	900	(CO) ₃ NiBi(Sn(CH ₃) ₃) ₃	(XV)	4.3	51	61

TABELLE 7

ANALYSENWERTE DER VERBINDUNGEN IV-VI

Verbindungen	Mol.-Gew. gef. ^a (ber.)	Analysenwerte, gef. (ber.) (%)	
		C	H
C ₁₇ H ₂₇ BiCrO ₅ (IV)	570 (572.42)	36.9 (35.67)	4.9 (4.75)
C ₁₇ H ₂₇ BiMoO ₅ (V)	608 (616.36)	34.3 (33.13)	4.7 (4.42)
C ₁₇ H ₂₇ BiO ₅ W (VI)	728 (704.33)	29.9 (28.99)	3.9 (3.86)

^a Kryoskopisch im Benzol.

Tris(trimethylstannyl)bismutin (III)

5.29 g (20 mMol) Triäthylbismutin und 9.85 g (60 mMol) Trimethylstannan werden 5 Stunden bei 100° unter Rückfluss erwärmt und gerührt. Durch Vakuumdestillation bei 30-40°/0.5 Torr werden Hexamethyldistannan und Triäthylbismutin entfernt. Zurück bleiben neben metallischem Bismut 11.8 g (84% d.Th.) gelbgefärbtes, luftentzündliches III.

Pentacarbonyl-t-butyl-, -iris(trimethylgermyl)- und -tris(trimethylstannyl)-bismutin-chrom-, -molybdän- und -wolfram-Komplexe (IV-XII)

In Tabelle 6 sind die eingesetzten Mengen an I, II, III und dem jeweiligen Metallhexacarbonyl, die Reaktionszeiten, Ausbeuten und Zersetzungspunkte der erhaltenen Komplexe angegeben. Wegen der extremen Labilität von I und III sowie VII-XV konnten von diesen Verbindungen keine C-H-Analysen angefertigt werden.

Zur Darstellung belichtet man eine Lösung der Metallhexacarbonyle in 100 ml THF unter Rühren, wobei sich in der angegebenen Zeit 10 mMol Kohlenmonoxid abscheiden, das in einem Gasometer aufgefangen wird. Nach der Zugabe von I-III wird ca. 5 Stunden unter Eiskühlung gerührt.

Anschliessend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Derivate des Tri-t-butyl-bismutins IV-VI fallen vermischt mit schwarzen Verunreinigungen und Metallhexacarbonyl in kristalliner Form an und können bei 10⁻⁵ Torr und 80° als schwach gelbe Kristalle durch Sublimation gewonnen werden (Tabelle 7). VII-XII werden bei Raumtemperatur in Pentan aufgelöst und durch fraktionierte Kristallisation bei -20 und -60° weitgehend von nicht umgesetztem Hexacarbonylmetall abgetrennt. Die Komplexe fallen dabei in der zweiten oder dritten Fraktion als farblose oder gelbliche Kristalle an, die sich bei Raumtemperatur auch in Argonatmosphäre unter Schwarzfärbung zersetzen.

Tricarbonyl-t-butyl-, -tris(trimethylgermyl)- und -tris(trimethylstannyl)-bismutin-nickel (XII-XV)

Zu einer Lösung von 10 mMol der Bismutine in 70 ml Pentan werden bei Raumtemperatur 1.7 g (10 mMol) Tetracarbonylnickel gegeben. Innerhalb von ca. 20 Min spaltet sich die äquivalente Menge Kohlenmonoxid ab, die in einem Gasometer aufgefangen wird. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels bleiben die Komplexe als kristalline bzw. ölige Substanzen zurück, die sich an der Luft spontan entzünden. Auflösen in Pentan und Ausfällen in der Kälte führte nicht zur Kristallisation von XIV und XV.

Dank

Wir danken der Badischen Anilin und Soda-Fabrik AG Ludwigshafen für kostenlose Überlassung von Molybdänhexacarbonyl sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Senator für Wirtschaft des Landes Berlin und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 H. Schumann, *Angew. Chem.*, 81 (1969) 970.
- 2 E.W. Abel, J.P. Crow und S.M. Illingworth, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 1631.
- 3 H. Schumann, G. Pfeiffer und H. Roeser, *J. Organometal. Chem.*, 44 (1972) C10.
- 4 H. Schumann und H.J. Breunig, *J. Organometal. Chem.*, 27 (1971) C28.
- 5 H. Schumann, H.J. Breunig und U. Frank, *J. Organometal. Chem.*, 60 (1973) 279.
- 6 H. Schumann und H.J. Breunig, *J. Organometal. Chem.*, 76 (1974) 223.
- 7 I. Schumann-Ruidisch und H. Blass, *Z. Naturforsch. B*, 22 (1967) 108.
- 8 N.S. Vyazankin, G.A. Razuvaev, O.A. Kruglaya und G.S. Semchikova, *J. Organometal. Chem.*, 6 (1966) 474.
- 9 H. Blass, Dissertation Universität Würzburg, 1968.
- 10 N.G. Pai, *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A*, 149 (1935) 29.
- 11 A. Loutellier und M. Bigorgne, *J. Chim. Phys.*, 67 (1970) 99