

ÜBERGANGSMETALL-SUBSTITUIERTE VB ELEMENTSYSTEME

VIII*. DARSTELLUNG UND KOMPLEXCHEMISCHES VERHALTEN VON CYCLOPENTADIENYL(TRICARBONYL)VIAMETALL-DIMETHYLSTIBINEN

WOLFGANG MALISCH* und PETER PANSTER

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, D 8700 Würzburg,
 Am Hubland (B.R.D.)*

(Eingegangen den 17. April 1975)

Summary

Starting with the cyclopentadienyl(carbonyl)metal anions $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{M}]^-$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) and $(\text{CH}_3)_2\text{SbBr}$, transition metal-substituted stibines of the form $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{M-Sb}(\text{CH}_3)_2$ are obtained. The nucleophilic character of the VB element primarily determines the reactivity of these species, and shows itself in alkyl halide quarternization (a) or ligand exchange on activated metal carbonyl complexes (b). (a) yields the trialkylstibine-substituted metal cations $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{M-Sb}(\text{CH}_3)_2\text{R}]\text{X}$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2, \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$; $\text{X} = \text{Br}, \text{J}$), (b) leads to the formation of the metal carbonyl derivatives $\text{LM}(\text{CO})_5, \text{L}_2\text{M}(\text{CO})_4$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$), $\text{LNi}(\text{CO})_3$ and $\text{LFe}(\text{CO})_4$ [$\text{L} = (\text{CH}_3)_2\text{Sb-M}(\text{CO})_3\text{-}\pi\text{-C}_5\text{H}_5$] which are the first $(\text{CH}_3)_2\text{Sb}$ -bridged polynuclear complexes. Phosphorus ylides cause heterolytic cleavage of the antimony-transition metal bond. Transfer of the $(\text{CH}_3)_2\text{Sb}$ -group to the ylidic carbanion occurs via substitution/transylidation. All new compounds have been fully characterized by means of ^1H NMR, IR and mass spectroscopy

Zusammenfassung

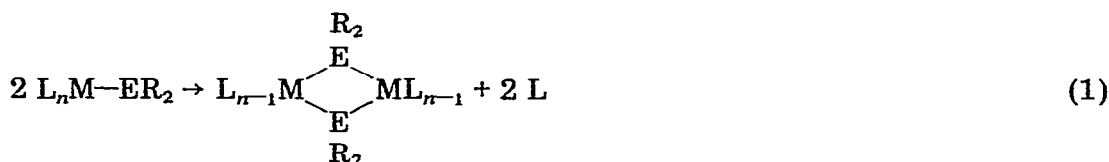
Ausgehend von den Cyclopentadienyl(carbonyl)metall-Anionen $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{M}]^-$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) und $(\text{CH}_3)_2\text{SbBr}$ werden übergangsmetallsubstituierte Stibine des Typs $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{M-Sb}(\text{CH}_3)_2$ erhalten. Der nucleophile Charakter des VB Elements bestimmt in erster Linie das reaktive Verhalten dieser Spezies und dokumentiert sich speziell in Alkylhalogenid-Quarternisierungsreaktionen (a) bzw. dem Ligandaustausch an aktivierten Metallcarbonylkomplexen (b). (a) liefert die trialkylstibin-substituierten Metallkationen $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{M-Sb}(\text{CH}_3)_2\text{R}]\text{X}$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2, \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$; $\text{X} = \text{Br}, \text{J}$), (b) führt zur Bildung der Metallcar-

* VII. Mitteilung vgl. Lit. 1; Vorläufige Mitteilung vgl. Lit. 2.

bonylderivate $\text{LM}(\text{CO})_5$, $\text{L}_2\text{M}(\text{CO})_4$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$), $\text{LNi}(\text{CO})_3$ und $\text{LFe}(\text{CO})_4$ [$\text{L} = (\text{CH}_3)_2\text{Sb}-\text{M}(\text{CO})_3-\pi-\text{C}_5\text{H}_5$], die die ersten $(\text{CH}_3)_2\text{Sb}$ -verbrückten Mehrkernkomplexe repräsentieren. Phosphor-Ylide verursachen eine heterolytische Spaltung der Antimon-Übergangsmetallbindung. Unter Substitution/Umylidierung erfolgt Übertragung der $(\text{CH}_3)_2\text{Sb}$ -Gruppierung auf das ylidische Carbanion. Alle neuen Verbindungen werden $^1\text{H-NMR}$ -, IR- und massenspektroskopisch umfassend charakterisiert.

Allgemeines

Während für Phosphor- und Arsen-Übergangsmetallkomplexe des allgemeinen Typs $\text{L}_n\text{M}-\text{ER}_2$ seit den Arbeiten von Hayter [3,4], der Abbau des Elementdonatorvermögens mittels solcher nichtmetallischer Liganden wie etwa CF_3 [5,6] oder C_6F_5 [7] als notwendige Voraussetzung einer Isolierung postuliert wird, existieren bislang so gut wie keine Anhaltspunkte für das Verhalten entsprechender Anordnungen des höheren Homologen Antimon. Dieser Umstand ist umso bemerkenswerter, als sich aufgrund der Substituenteneigenschaften einfacher Organoantimonverbindungen [8] nachstehende, grundsätzlich die Gewinnung der monomeren Spezies verhindernde Folgereaktion 1 gerade für diesen VB Elementvertreter am ungünstigsten darstellen sollte. Eine solche Vorstellung scheint zwar die kürzlich als kritisch geschilderte Stabilität CF_3 -substituierter Übergangsmetallkomplexe [9] zu widerlegen, diese Tatsache lässt sich allerdings auch nicht mit den bekannten Eigenschaften der entsprechenden Phosphido- und Arsenidokomplexe [5,6] und der von uns nachgewiesenen, extremen leichten Zugänglichkeit von Arsen-Methyl- und Phosphor-Sauerstoffderivaten [10,11] der betrachteten Verbindungsklasse in Einklang bringen. Letztgenannte Befunde werden aufgrund des positiven Einflusses dieser Reste auf die $\text{M}-\text{CO}$ Bindungsstärke, einem weiteren entscheidenden Kriterium für eine unkoordinierte Existenz, verständlich. In Anbetracht der raschen Polymerisation reiner Metallcarbonylabkömmlinge [$(\text{CH}_3)_2\text{As}-\text{Co}(\text{CO})_4$] [12,13] ist dieser Effekt aber offenbar nur in Gegenwart von solchen Übergangsmetall-Liganden hinreichend, die, wie die Cyclopentadienyleinheit [14] eine gleichartige Wirkung entwickeln.

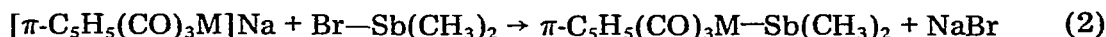


Ergebnisse

Darstellung und Quarternisierung

Gemäss vorstehender Diskussion erschien uns auch im Falle des Antimons zunächst eine Einführung von Metallen der VI. Gruppe in Form ihrer "stabilen" Gruppierung $\pi-\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{M}$ als besonders aussichtsreich. Eine hierzu notwendige Element-Übergangsmetallbindungs-knüpfung lässt sich durch die Reaktion von komplexem Natrium-metallat und Dimethylantimonhalogenid verwirklichen

und gestaltet sich beim Einsatz des Bromderivats und unter den Bedingungen der modifizierten Alkalisalzeliminierung [15-17] komplikationslos und nahezu quantitativ.



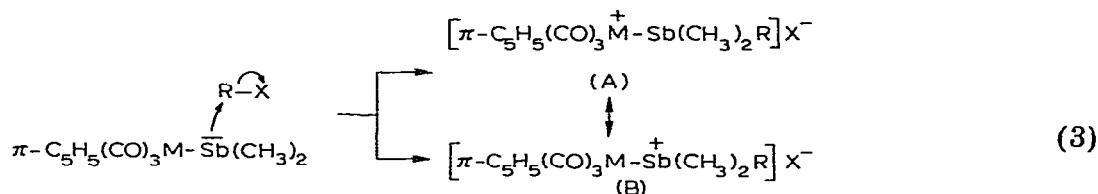
(I) M = Cr, Schmp. 46-48°C

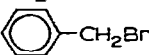
(II) M = Mo, Schmp. 58-60°C

(III) M = W, Schmp. 64-66°C

Speziell der unpolare Charakter des angewandten Mediums Cyclohexan schliesst die, bei der Verwendung der für diesen Reaktionstyp sonst üblicheren Solventien THF bzw. Dioxan denkbare Aggregation nach 1 von vorneherein aus. Die als gelbe (W) bzw. gelborange (Cr, Mo) Blättchen anfallenden Metall-dimethylstibine I-III sind in den gängigen polaren und unpolaren Medien sehr gut löslich und liefern auch bei stärkerer thermischer Belastung (Methylcyclohexan: 101°C/17 h; THF: 66°C/45 h) keine Anzeichen einer Umwandlung in Richtung auf das cyclische System. Photochemische Behandlung induziert zwar die hierzu notwendige Eliminierung von Kohlenmonoxid (ca. 80% bezogen auf eine Bildung des doppelt antimon-verbrückten Zweikernkomplexes), doch verhindert die extrem niedere Löslichkeit des bei diesem Prozess gebildeten Niederschlags bisher eine zweifelsfreie Aussage zur Struktur.

I-III zeichnet somit im Vergleich zu den analogen Phosphor- und Arsenverbindungen tatsächlich die aufgrund der einleitenden Überlegungen vermutete höhere Stabilität aus, ohne dass dadurch die Fähigkeit zur elementtypischen Reaktion wie z.B. zur Quarternisierung merklich eingeschränkt würde.



Metall-stibin Nr.	Quarternierungsagens	Produkt	Nr.	Schmp. (°C) (Zers.)
II	CH ₃ Br	$[\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{Mo-Sb}(\text{CH}_3)_3]\text{Br}$	IV	111-113 °C
II	CH ₃ J	$[\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{Mo-Sb}(\text{CH}_3)_3]\text{J}$	V	129-131 °C
III	CH ₃ Br	$[\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{W-Sb}(\text{CH}_3)_3]\text{Br}$	VI	145-147 °C
III	CH ₂ =CH-CH ₂ Br	$[\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{W-Sb}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{-CH=CH}_2]\text{Br}$	VII	110-112 °C
III	 -CH ₂ Br	$[\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{W-Sb}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{-$]\text{Br}	VIII	146-148 °C

Die einheitliche Produktbildung und eine brauchbare Variationsbreite verleihen der Quarternisierung metallierter VB Elementsysteme [10,11,18] als Zugang zu basensubstituierten Metallkationen gegenüber anderen Verfahren eine gewisse Überlegenheit [19] bzw. Konkurrenzfähigkeit [20,21].

Ebenso wie bei der Kohlenstoffkoordination von Phosphenen [22,23] erweist sich die Kohlenstoff-Jod-Bindung der Br-analogen Einheit an Reaktivität

überlegen. Der glatte Reaktionsverlauf mit Alkylhalogeniden, deren C-Liganden (C_6H_5 , $CH_2=CH$) gleichermassen die Fähigkeit zum Abbau positiver und negativer Ladung am Substitutionszentrum auszeichnet, muss auch im Fall von Reaktion 3 als Hinweis für die Bevorzugung des bimolekularen Mechanismus gewertet werden [24].

Die versuchsweise qualitative Separierung des sterischen und elektronischen Einflusses des Übergangsmetall-Liganden auf den Quarternisierungsvorgang aufgrund der experimentellen Beobachtung einer vergleichsweise zum Trimethylstibin [25] verlangsamten Substitution und unter Berücksichtigung der üblichen Wirkung der Übergangsmetalle auf Elementsysteme [10,11,15-17] ergibt eine stärkere Betonung sterischer Faktoren.

Den salzartigen Charakter der gelben, pulvrigen (Mo) bzw. kristallinen (W) Festprodukte belegt neben dem Löslichkeitsverhalten, das in polaren Solventien wie $CHCl_3$, CH_2Cl_2 , DMSO, CH_3CN gut ist, die für die Verbindung VI bestimmte molare Leitfähigkeit [26] ($\Lambda_{Mol} = 31.3 \Omega^{-1} mol^{-1} cm^2$; 0.02 molare Lösung in Aceton). Eine Entscheidung zwischen den Alternativstrukturen A und B ist mit Hilfe der spektroskopischen Befunde (vgl. S. 431) nicht möglich [27], doch sollte auch hier wie dies z.B. aus ^{121}Sb - und ^{57}Fe -NQR-Experimenten für die Systeme $[(R_3Sb)Fe(CO)_2-\pi-C_5H_5]^+$ ($R = C_4H_9$, C_6H_5) folgt [28], die Metall-Stiboniumstruktur B den Zustand des Moleküls exakter beschreiben. Die für metallorganische Kationen in Gegenwart der bekanntermassen keineswegs inerten Anionen Br^- , J^- [29-31] bemerkenswerte thermische und solvolytische Stabilität der Verbindungen IV-VIII spricht aber auch für eine Beteiligung von A [32] und lässt für eine Elektronenpaarbeanspruchung durch Übergangsmetallgruppierungen Produkte von noch beständigerem, da neutralem Charakter erwarten.

$L_nM-Sb(CH_3)_2$ -substituierte Übergangsmetallcarbonyle

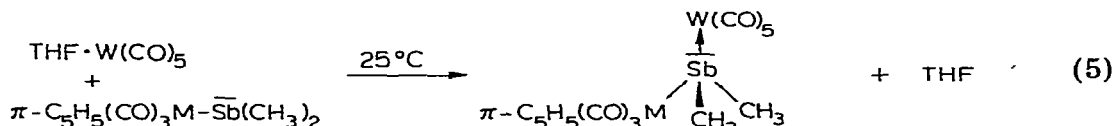
Von den zu einer Darstellung von Übergangsmetallcarbonyl-Substitutionsprodukten brauchbaren präparativen Verfahren: thermische Substitution (a); photochemische Substitution [direkt (b); indirekt (b')]; Spaltung mehrkerniger Metallcarbonyle (c); Ligandaustausch an aktivierten Metallcarbonylen (d); vermieden wir wegen der photolytischen Anfälligkeit der Metallstibine (eine ebensolche Eigenschaft war u. U. auch für die antimon-verbrückten Mehrkernkomplexe zu erwarten [33,34]) grundsätzlich (b) untrafen unter (a), (b), (c), (d) unsere Auswahl dergestalt, dass sich für die Ligandeneinführung mildeste Reaktionsbedingungen ergaben.

$M(CO)_5$ - ($M = Cr, Mo, W$), $Ni(CO)_3$ - und $Fe(CO)_4$ -Derivate

Die zur thermischen Substitution von Metallcarbonylen der VI. Gruppe im allgemeinen notwendigen Temperaturen [35-37] stellen zwangsläufig gewisse Ansprüche an die Natur der Reaktanden und der Produkte solcher Prozesse, die Gefahr einer uneinheitlichen Produktbildung infolge Mehrfachsubstitution erfordert darüberhinaus oftmals aufwendige Reinigungsoperationen [38].

Ungleich günstiger ist daher, und dies gilt speziell für die nachfolgenden Beispiele, die indirekte photochemische Reaktion, die wie bekannt [39,40] die Erzeugung des aktiven Komplexes (Gl. 4) und die Einführung des Donatormoleküls (Gl. 5) in IR-spektroskopisch leicht verfolgbare Einzelschritte auflöst. Diese photolytisch erzwungene Substitution vom S_N1 -Typ unterliegt keinerlei Be-

schränkungen seitens der beiden metallischen Zentren und eignet sich ausserdem, wie erst kürzlich gezeigt, auch ganz ausgezeichnet zur Synthese tertiärer Stiboniumderivate mit höherem Metallierungsgrad [41].

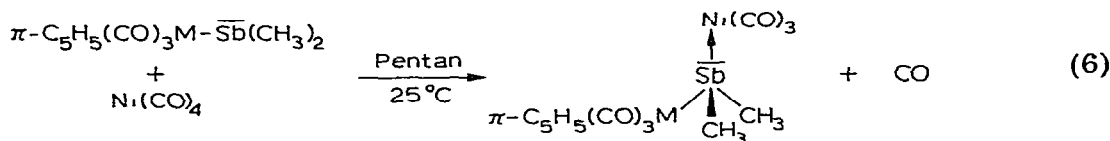


(IX) M = Cr, ockergelb, Schmp. 122-124 °C

(X) M = Mo, gelb, Schmp. 119-121 °C

(XI) M = W, hellgelb, Schmp. 132-134 °C

Entsprechend der extrem niederen Halbwertszeit für den Kohlenmonoxid-austausch [42,43] gelingt die Verdrängung eines Kohlenmonoxidliganden am Nickeltetracarbonyl bei Raumtemperatur bereits ohne eine zusätzliche Aktivierung (a), wobei die Substitutionsgeschwindigkeit in Übereinstimmung mit der Erwartung praktisch keine Abhängigkeit von der Natur des Metallstibins zeigt. Auffallend ist die hohe Ausbeute bei der Koordination des Metallstibins III in Gl. 6, Ausdruck eines durch die Nucleophiliestärke des Wolfram-Liganden [44] bedingten in diesem Fall besonders ausgeprägten Donatorvermögens am VB Element

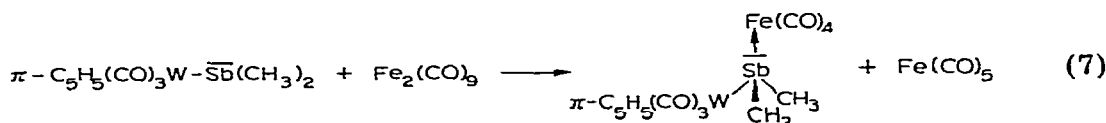


(XII) M = Cr, gelbbraun, Schmp. 55-57 °C

(XIII) M = Mo, gelbbraun, Schmp. 66-68 °C

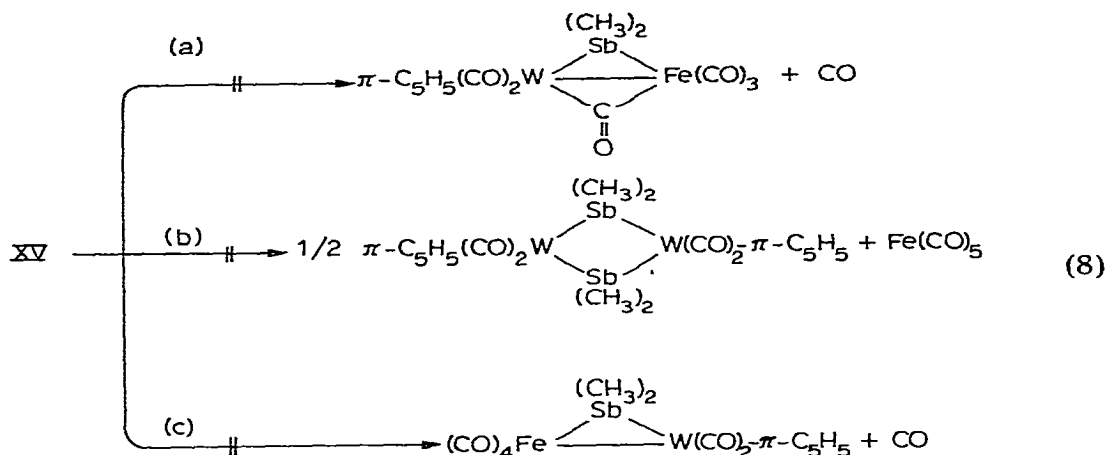
(XIV) M = W, gelbbraun, Schmp. 82-84 °C

Diese Vorstellung bestätigt die mühelose Spaltung von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ mit dem gleichen Liganden (c). Weder in Gl. 5 noch in Gl. 6 und Gl. 7 ergeben sich spe-



(XV) gelbbraune Nadeln, Schmp. 119-121 °C

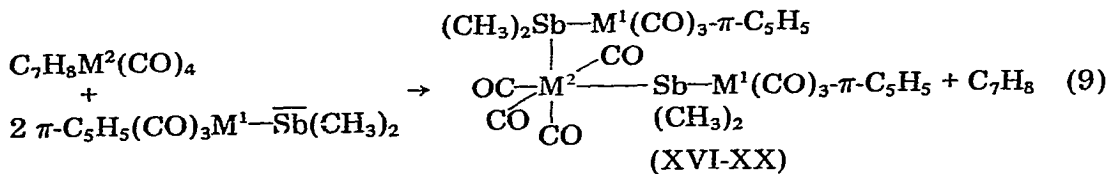
zielle Probleme der Isolierung und Reinigung. Dies erklärt sich aus der unerwartet hohen Stabilität aller antimonverbrückten Zweikernkomplexe, die sich eindrucksvoll in der absoluten Resistenz von XV gegenüber einer photochemisch induzierten Cyclisierung bzw. Disproportionierung (Benzol, 12 h) dokumentiert. Alle Prozesse wurden mehrfach an Systemen der niederen Homologen (P, 8a [45-47]), (As, 8b [48], 8c [34]) realisiert. Parallelen für den labilen Charakter bzw. die geringe Bildungstendenz von Bicyclen mit Brückengliedern so unter-



schiedlicher Grösse wie in Gl. 8a finden sich aber bereits andeutungsweise bei analogen Bindungssystemen des Nachbaratoms Zinn [49]. IX-XV erhält man zu meist in Form von Nadeln. Die Löslichkeit ist selbst in unpolaren Solventien gut, die Stabilität gegen Luftsauerstoff und Feuchtigkeit erstaunlich hoch, eine Aufbewahrung sogar über längere Zeit ohne Veränderung möglich. Untypisch erscheint das Schmelzen, das diesmal nicht unter gleichzeitiger Freisetzung der reinen Metallcarbonyle abläuft [41].

$M(\text{CO})_4$ -Derivate ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$)

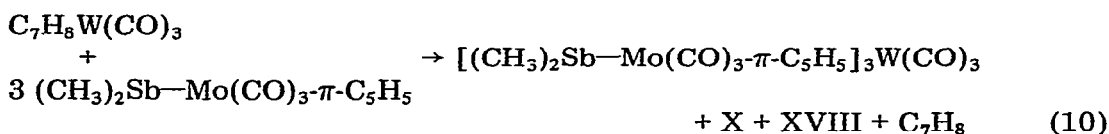
Unzulängliche Kontrolle bei der Bestrahlung der Hexacarbonyle nach Gl. 4 liefert im nachfolgenden Austauschvorgang neben den Produkten IX-XI auch bis-substituierte Komplexe. Das unterschiedliche Löslichkeitsverhalten (s. unten) erlaubt zwar prinzipiell die Auftrennung des $\text{LM}(\text{CO})_5/\text{L}_2\text{M}(\text{CO})_4$ -Verbindungsgemisches, die auch bei entsprechender Reaktionsführung nur in verschwindend geringem Masse eintretende Zweifachsubstitution verhindert aber eine Durchführung im präparativen Stile. Ideale Abhilfe schafft hier der Einsatz von aktiven Komplexen, die in Substanz handhabbar sind und die leicht substituierbare Liganden von der Art des Norbornadiens tragen, dessen zweizähliger Charakter die cis-Fixierung der einzuführenden Stibine bereits von vorneherein festlegt.



- (XVI) $\text{M}^1 = \text{Cr}, \text{M}^2 = \text{Cr}$; dunkelviolet, Schmp. ab 176°C (Zers.)
 (XVII) $\text{M}^1 = \text{Cr}, \text{M}^2 = \text{W}$; orange, Schmp. $157\text{-}159^\circ\text{C}$ (Zers.)
 (XVIII) $\text{M}^1 = \text{Mo}, \text{M}^2 = \text{W}$; orange, Schmp. $162\text{-}164^\circ\text{C}$ (Zers.)
 (XIX) $\text{M}^1 = \text{W}, \text{M}^2 = \text{Mo}$; orangegelb, Schmp. $174\text{-}176^\circ\text{C}$ (Zers.)
 (XX) $\text{M}^1 = \text{W}, \text{M}^2 = \text{W}$; orangegelb, Schmp. $193\text{-}195^\circ\text{C}$ (Zers.)

Zwischenprodukte sind in Gl. 9 nicht nachweisbar. Der demzufolge raschere Eintritt des zweiten Liganden und die unter den ausgewählten Bedingungen

(siedendes Toluol, 12 h) nicht eintretende Umwandlung in eine *trans*-Anordnung [50] im Falle von XVIII sprechen somit eindeutig gegen einen nennenswerten Einfluss des antimonständigen Übergangsmetall-Liganden. Im gleichen Sinne lässt sich die Einführung eines dritten Metallstibins in den oktaedrischen Carbonylmetall-Komplex interpretieren, die grundsätzlich verifizierbar ist (spektroskopischer Nachweis des eliminierten Cycloheptatriens), wenngleich uns bis jetzt wegen des zu geringen Unterschieds im chemischen Verhalten der Bis- und Tris-Verbindung noch keine Isolierung der letztgenannten Spezies in reiner Form gelang (vgl. Experimenteller Teil).

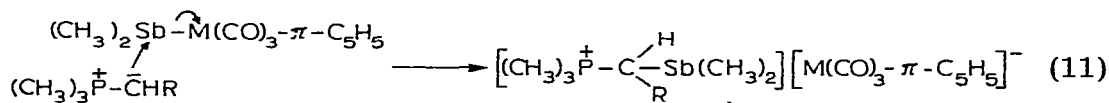


Die Homo- und Hetero-Dreikernkomplexe XVI-XX sind ebenfalls chemisch und thermisch sehr beständig. Ihr Löslichkeitsverlust gegenüber den monosubstituierten Derivaten erklärt sich zwanglos aus der Anwesenheit von nunmehr zwei Stibonium-Einheiten pro Molekül.

Spaltung der funktionellen Einheit mit Phosphor-Yliden

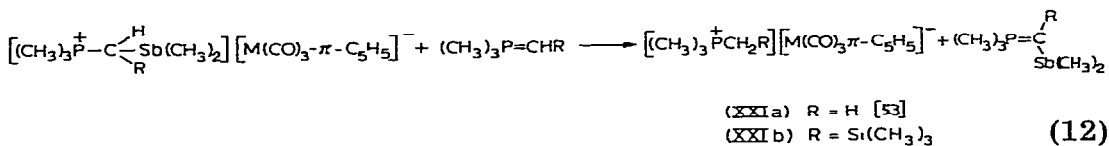
Die Fähigkeit des Sb-Atoms zur Valenzschalenaufweitung bedingt bei der Einwirkung von Nucleophilen des Phosphor-Ylidtyps auf die betrachteten Systeme einen ebenso eindeutigen Reaktionsverlauf, wie dies aufgrund der gleichzeitigen basischen Aktivität bei den in dieser Arbeit diskutierten Reaktionen mit Elektrophilen zu beobachten war.

So ist die bei Ylidzugabe einsetzende, heterolytische Spaltung der Antimon-Übergangsmetallbindung selektiv:



(M = Mo, W, R = H, Si(CH₃)₃)

Sie wird von der Deprotonierung des intermediären Organometall-trimethylphosphonium-Metallats abgelöst, die sich unmittelbar anschliesst und von einem weiteren Mol Ylid in einem Umylidierungsprozess vollzogen wird.



Gl. 11 konnte daher auch nie unabhängig von Gl. 12 durchgeführt werden. Gezielte Massnahmen wie die Steigerung der Element-Metallbindungsstärke in Form eines Ersatzes der Molybdän-Spezies durch den Wolfram-analogen Komplex bzw. Absenkung der Carbanionaktivität der ylidischen Komponente vermittels Silylsubstitution am reaktiven Zentrum reichen nicht aus um die skizzier-

TABELLE 1

¹H-NMR- UND IR-SPEKTROSKOPISCHE DATEN DER ANTIMON—METALL-KOMPLEXE I-XX

¹ H-NMR ^a			IR-Daten				
Nr.	δ(C ₅ H ₅)	δ(CH ₃)	Solvens	ν(CO) ^e			
I	4.08 (s, 5H)	1.18 (s, 6H)	C ₆ H ₁₂	1989 sst	1928 st	1907 sst	
II	4.45 (s, 5H)	1.22 (s, 6H)	C ₆ H ₁₂	2000 sst	1932 st	1912 sst	
III ^b	4.52 (s, 5H)	1.28 (s, 6H)	C ₆ H ₁₂	1996 sst	1924 st	1906 sst	
IV	5.92 (s, 5H)	1.72 (s, 9H)	CHCl ₃	2045 sst	1988 st	1956 sst(br)	
V	5.92 (s, 5H)	1.72 (s, 9H)	CHCl ₃	2045 sst	1988 st	1956 sst(br)	
VI	6.25 (s, 5H)	1.97 (s, 9H)	CHCl ₃	2039 sst	1973 st	1944 sst(br)	
VII ^c	6.28 (s, 5H)	1.87 (s, 6H)	CHCl ₃	2039 sst	1973 st	1944 sst(br)	
VIII ^d	6.24 (s, 5H)	1.72 (s, 6H)	CHCl ₃	2039 sst	1973 st	1944 sst(br)	
IX	4.11 (s, 5H)	1.38 (s, 6H)	C ₆ H ₁₂	A ₁ ^{(e)h} 2067 m	2006 sst ^f	B ₁ 1972 s	1951 m ^f
X	4.58 (s, 5H)	1.38 (s, 6H)	C ₆ H ₁₂	A ₁ ^(e) 2066 m	2019 sst ^f	B ₁ 1977 s	1962 m ^f
XI	4.57 (s, 5H)	1.42 (s, 6H)	C ₆ H ₁₂	A ₁ ^(e) 2065 m	2015 sst ^f	B ₁ 1977 s	1954 m ^f
XII	4.06 (s, 5H)	1.22 (s, 6H)	C ₆ H ₁₂	A ₁ 2066 m	2001 Sch ^f	E 1996 sst	E 1990 st
XIII	4.51 (s, 5H)	1.25 (s, 6H)	C ₆ H ₁₂	A ₁ 2068 st	2013 sst ^f	E 1999 sst	E 1990 sst
XIV	4.53 (s, 5H)	1.29 (s, 6H)	C ₆ H ₁₂	A ₁ 2065 st	2010 sst ^f	E 1998 st	E 1988 st
XV	4.70 (s, 5H)	1.48 (s, 6H)	C ₆ H ₁₂	A ₁ ^(e) 2040 m	2017 sst ^f	A ₁ ^(a) 1965 s	B ₂ ^(a) 1957 st
XVI	4.33 (s, 10H)	1.59 (s, 12H)	THF	A ₁ ^(a) 2035 m	2000 st ^f	1992 st ^f	1969 s ^f
XVII	4.60 (s, 10H)	1.53 (s, 12H)	THF	A ₁ ^(a) 2020 m	2003 st ^f	1996 st ^f	1968 s ^f
XVIII	4.40 (s, 10H)	1.57 (s, 12H)	C ₆ H ₁₂	A ₁ ^(a) 2013 m	1995 sst ^f	1985 sst ^f	1940 m ^f
XIX	4.87 (s, 10H)	1.58 (s, 12H)	C ₆ H ₁₂	A ₁ ^(a) 2022 m	2013 sst ^f	1996 st ^f	1951 (Sch) ^f
XX	4.88 (s, 10H)	1.62 (s, 12H)	THF	A ₁ ^(a) 2017 m	2008 st ^f	1994 st ^f	1970 s ^f

^a Chemische Verschiebungen (ppm) ausnahmslos zu niederen Feldstärken bezogen auf den Standard (TMS int.); Multiplizität und Intensität in Klammern; I-III und IX-XX in C₆D₆; IV, V in CD₃CN; VI-VIII in CDCl₃. ^b In CDCl₃: -5.36; -1.25. ^c Zusätzliche ¹H-NMR-Signale (CH₂^c = CH^bCH₂^aSb): δ(CH₂^c) -3.50 ppm (d, 2H), J(H^aCCH^b) 7.8 Hz; δ(CH^b) -5.85 ppm; (m, 1H) δ(CH₂^c) -5.36 ppm (m, 2H). ^d Zusätzliche ¹H-NMR-Signale: δ(CH₂) -4.20 (s, 2H); δ(C₆H₅) -7.40 (m, 5H). ^e 0.1 mm NaCl-Küvetten; (sst, sehr stark, st, stark, m, mittel, s, schwach, (Sch), Schulter, (br), breit). ^f Markiert die ν(CO)-Absorptionen der M(CO)₃-π-C₅H₅-Gruppierung. ^g Markiert die Überlagerung der ν(CO)-Absorptionen der M(CO)₃-π-C₅H₅-Gruppierung mit der M(CO)₄-Einheit. ^h e = äquatorial, a = axial.

te Substitutions-Umylidierungssequenz auch nur teilweise zu unterbinden. VB Element—Übergangsmetallkomplexe entwickeln somit im gleichen Masse wie die Silicium-Komplexe [51,52] gegenüber ylidischen Systemen ein elementhalo-

<i>E</i>	<i>E</i>		$A_1(a)$	
1939 sst	1933 sst	1929 sst ^f	1918 m	
<i>E</i>	<i>E</i>		$A_1(a)$	
1945 sst	1941 sst	1931 sst ^f	1925 m	
<i>E</i>	<i>E</i>		$A_1(a)$	
1945 sst	1938 sst	1931 sst ^f	1921 m	
1944 m ^f	1921 sst ^f			
1951 st ^f	1925 sst ^f			
1942 st ^f	1921 sst ^f			
		$B_1(e)$		
1939 sst ^f	1928 st ^f	1917 m		
$A_1(e)$	$B_2(a)$	$B_1(e)$		
1925 sst(br) ^g	1867 m	1835 m		
$A_1(e)$		$B_2(a)$	$B_1(e)$	
1929 (Sch)	1917 sst(br) ^f	1896 (Sch)	1864 m	
$A_1(e)$		$B_2(a)$	$B_1(e)$	
1919 sst	1896 s ^f	1882 s	1857 st	
	$A_1(e)$		$B_2(a)$	$B_1(e)$
1945 m ^f	1925 sst	1905 s ^f	1886 s	1865 st
	$A_1(e)$	$B_2(a)$	$B_1(e)$	
1933 m ^f	1916 sst	1883 m ^g	1857 m	

genid-analoges Verhalten [53], das für Vertreter mit Element–Metallbindungseinheiten offensichtlich ein generelleres Phänomen darstellt.

Spektroskopische Befunde

Neben den analytischen Daten sichern vor allem die Ergebnisse der NMR-, IR- und Massenspektroskopie (vgl. Tab. 1 und 2) die vorgeschlagene Konstitution der Antimon–Metallkomplexe. Die Kenntnis der spektroskopischen Eigenschaften der unkoordinierten Element VB–Metallsysteme versetzt darüber hinaus erstmals in die Lage, die Analyse und Interpretation der Spektren basenver-

TABELLE 2

MASSENSPEKTREN DER DIMETHYLANTIMON-METALLKOMPLEXE III UND XIII BEI 70 eV^a

III (T = 20°C)				XIII (Fortsetzung)			
XIII (T = 48°C)							
Fragment	Masse	Rel. Int.	Fragment	Masse	Rel. Int.	Fragment	Rel. Int.
Cp(CO) ₃ WSbMe ₂ ⁺	484	49	Cp(CO) ₆ MoNiSbMe ₂ ⁺	540	3	C ₃ HMoSb ⁺	256
Cp(CO) ₃ WSbMe ⁺	469	3	Cp(CO) ₆ MoNiSbMe ⁺	525	0.1	Cp(CO) ₃ Mo ⁺	247
Cp(CO) ₂ WSbMe ₂ ⁺	456	48	Cp(CO) ₅ MoNiSbMe ₂ ⁺	512	3	Cp(CO) ₂ Mo ⁺	219
Cp(CO) ₂ WSbMe ⁺	441	37	Cp(CO) ₅ MoNiSbMe ⁺	497	0.1	Cp(CO)Mo ⁺	191
Cp(CO)WSbMe ₂ ⁺	428	6	Cp(CO) ₄ MoNiSbMe ₂ ⁺	484	3	CpMoNiSbMe ₂ ²⁺	186
Cp(CO)WSbMe ⁺	413	100	Cp(CO) ₄ MoNiSbMe ⁺	469	0.3	Ni(CO) ₄ ⁺	170
CpWSbMe ₂ ⁺	400	18	Cp(CO) ₃ MoNiSbMe ₂ ⁺	456	7	CpMo ⁺	163
CpWSbMe ⁺	385	60	Cp(CO) ₃ MoNiSbMe ⁺	441	0.6	CpMoSbMe ₂ ²⁺	157
CpWSb ⁺	370	41	Cp(CO) ₂ MoNiSbMe ₂ ⁺	428	1	SbMe ₂ ⁺	151
C ₄ H ₄ WSb ⁺	357	23	Cp(CO) ₂ MoNiSbMe ⁺	413	4	Ni(CO) ₃ ⁺ bzw.	142
C ₃ H ₃ WSb ⁺	344	16	Cp(CO) ₃ MoSbMe ₂ ⁺	400	3	CpMoSb ²⁺	136
Cp(CO) ₃ W ⁺	333	12	Cp(CO) ₃ MoSbMe ⁺	398	57	SbMe ⁺	121
Cp(CO) ₂ W ⁺	305	19	Cp(CO) ₂ MoNiSbMe ⁺	385	2	Sb ⁺	114
Cp(CO)W ⁺	277	16	Cp(CO) ₃ MoSbMe ⁺	383	8	Ni(CO) ₂ ⁺	98
CpW ⁺	249	24	CpMoNiSbMe ₂ ⁺	372	5	Mo ⁺	86
C ₄ H ₃ W ⁺	235	4	Cp(CO) ₂ MoSbMe ₂ ⁺	370	81	Ni(CO) ⁺	81.5
C ₃ HW ⁺	221	13	CpMoNiSbMe ⁺	357	4	CpMo ²⁺	66
Cp(CO)WSbMe ₂ ²⁺	206.5	8	Cp(CO) ₂ MoSbMe ⁺	355	20	Cp ⁺	58
CpWSbMe ₂ ⁺	200	5	CpMoNiSb ⁺ bzw.	342	11	Ni ⁺	28
CpWSbMe ⁺	192.5	15	Cp(CO)MoSbMe ₂ ⁺	327	28	CO ⁺	>100
SbMe ₂ ⁺	161	15	Cp(CO)MoSbMe ⁺	314	10		
SbMe ⁺	136	14	CpMoSbMe ₂ ⁺	299	39		
Sb ⁺	121	11	CpMoSbMe ⁺	284	43		
Cp ⁺	65	3	CpMoSb ⁺	269	14		
CO ⁺	28	47	C ₄ H ₂ MoSb ⁺				

^a Massenzahlen bezogen auf Isotopen grosser Häufigkeit: ⁵⁸Ni, ⁹⁸Mo, ¹²¹Sb, ¹⁸⁴W.

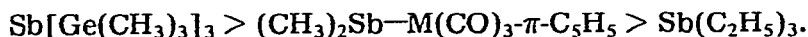
brückter Mehrkernkomplexe, die sich aus unterschiedlichen Metallcarbonyl-Einheiten zusammensetzen, mit einer grösstmöglichen Sicherheit zu führen.

Die $^1\text{H-NMR-Aufnahmen}$ zeigen die theoretisch voraussagbare Zahl von Signalen der geforderten Intensität und gestalten sich somit in ihrer Zuordnung problemlos. Die beobachtete chemische Verschiebung der Resonanzen stimmt in allen Fällen mit der Erwartung aufgrund der angegebenen Strukturen bestens überein. So wirkt sich die Elektronenpaarbeanspruchung am Metallstibin bei den kationischen Quarternisierungsprodukten in einer Tieffeldverschiebung des Signals der Cyclopentadienyl-Ringprotonen (0.9 ppm) und der antimonständigen Methylereinheit (0.7 ppm) [vgl. Tab. 1] aus, während dieser Effekt in den Metallcarbonylderivaten naturgemäss wesentlich geringer bleibt. Eine in den freien Metallstibinen als Funktion der Natur des Übergangsmetallatoms registrierte Abstufung dieser Signale bleibt in den quartären Antimon-Anordnungen erhalten.

Die *IR-Spektroskopie* indiziert sowohl für die freien Stibine als auch deren Quartärsalze den im Zusammenhang mit Element-Übergangsmetallsystemen allgemein akzeptierten Aufbau der $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{M}$ -Gruppierung. (C_5 -Symmetrie, 3 intensive terminale Carbonylvalenzschwingungen der Rassen $2A' + A''$.)

Die $\nu(\text{CO})$ -Werte erfahren in den kationischen Spezies zwangsläufig eine deutliche Erhöhung ihres Betrages; eine Klärung im Sinne der Fragestellung von S. 424 ist, dies erbrachten auch theoretische Ansätze [54], auf der Basis dieser Kenngrösse nicht möglich.

Unter den antimon-verbrückten Systemen sind die Nickelderivate in der Zuordnung ihrer $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen am sichersten, da zum einen die A_1 -Schwingung genügend hochfrequent separiert ist, zum anderen die E -Schwingung grundsätzlich an ihrer Aufspaltung ($6\text{-}10\text{ cm}^{-1}$) erkennbar ist. Intensitätsverhältnis ($A_1/E = \text{ca. } 1/7$) und energetische Lage beider Schwingungsformen bewegen sich in der Grössenordnung, wie man sie auch an einfacheren $\text{Ni}(\text{CO})_3$ -Systemen findet, die ebenfalls dem symmetrierniedrigenden Einfluss grossvolumiger bzw. unsymmetrischer Liganden unterliegen [55] oder aber eine Matrixdeformation ihres Molekülgerüsts erfahren [56]. Aus der Lage der restlichen, für die $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{M}$ -Einheit verbleibenden Absorptionen ergibt sich im Einklang mit der NMR-Spektroskopie nur ein recht geringer Effekt der VB Elementpositivierung. Ähnliche Positionen sollten die Signale dieses Molekülfragments auch in den Spektren der übrigen Zweikernkomplexe einnehmen, so dass bei einer gleichzeitigen Berücksichtigung der vorgefundenen Intensitäten für den $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Abkömmling eine äquatoriale Fixierung des Metallstibins resultiert [57, 58]. Auch unter hochauflösenden Bedingungen werden für die Komplexe IX-XIV niemals über die Zahl der CO-Liganden hinausgehende Absorptionen beobachtet. Demzufolge ergibt sich auch keine Notwendigkeit eine konformative Isomerie anzunehmen, wie dies an den analogen Arsensystemen erfolgte [48]. Im Falle der *cis*-Substitutionsprodukte [59] dürfte dagegen dieses Phänomen die Ursache des auftretenden Bandenreichtums sein. Unter Zuhilfenahme der zweifelsfrei lokalisierbaren $\nu A_1^{(6)}$ als diagnostischer Frequenz leitet sich für das Übergangsmetalldimethylantimon-Ligandsystem in oktaedrischen $\text{M}(\text{CO})_5$ -Komplexen ein qualitatives σ -Donor/ π -Acceptorvermögen ab, das durchaus mit dem von Alkyl- [60] bzw. Organometallstibinen [61] vergleichbar ist. Anhand der aussagekräftigeren, allerdings nicht gleichermassen eindeutig identifizierbaren $\nu A_1^{(a)}$ stellt sich diese Eigenschaft im selben Vergleich folgendermassen dar:



Die *Massenspektren* aller vorgestellten Element-Metallkomplexe enthalten den Mol-Peak mit dem theoretisch geforderten Isotopenmuster. Tab. 2 enthält die wichtigsten Bruchstücke der massenspektroskopischen Fragmentierung des Metallstibins III bzw. des Metallcarbonylladdukts XIII, die in ihrer Art und Häufigkeit repräsentativ für alle übrigen Vertreter dieser beiden Verbindungsklassen sind. Dominierender Prozess ist wie üblich die Eliminierung der CO-Einheiten, mit der die Abspaltung des Antimon-Methyliganden nur in einem untergeordneten Masse konkurriert. Bemerkenswert ist das Auftreten von Ionen des Typs $\text{C}_5\text{H}_5\text{MoNiSb}^+$ im Spektrum von XIII, trotz einer aus der Anwesenheit metallierter Elementbase zugehöriger Peaks ableitbaren bevorzugten Dissoziation der koordinativen Bindung unter den massenspektroskopischen Bedingungen.

Mit der Bildung von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ als Folge einer CO-Übertragung ergeben sich hier bereits erste Anhaltspunkte für eine bei der Anwendung von $\text{Ni}(\text{CO})_3$ als aktiver Hilfsgruppe auch präparativ realisierbare cyclisierende Dimerisierung von Übergangsmetall-VB-Elementbasen [62].

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss unter einer Atmosphäre von nachgereinigtem Stickstoff durchgeführt. Die Lösungsmittel waren getrocknet (LiAlH_4) und N_2 -gesättigt, alle Geräte entsprechend vorbehandelt. Die analytischen Bestimmungen wurden von Frau E. Ullrich im Institut durchgeführt (Automat F & M).

Die ^1H -NMR-Spektren wurden an einem Varian T 60 (60 MHz) aufgenommen, die IR-Spektren im gelösten Zustand mit einem Gitterspektrometer, Typ 457, der Firma Perkin-Elmer (Messbereich: $2200-1700\text{ cm}^{-1}$). Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte mit einem Varian MAT SM1-BH. Die Schmelzpunkte sind am Cu-Block bestimmt (geschlossene Kapillare) und sind unkorrigiert.

Ausgangsmaterialien: Dimethylantimonbromid [63], die komplexen Metallate $\text{Na}[\text{M}(\text{CO})_3-\pi-\text{C}_5\text{H}_5]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) [64,65], $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ [66], die Tetrahydrofuran- und Olefin-Metallkomplexe $\text{THF}\cdot\text{M}(\text{CO})_5$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) [39, 40], Norbornadien- $\text{M}(\text{CO})_4$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) [67,68], Cycloheptatrien- $\text{W}(\text{CO})_3$ [69] sowie die Ylide $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$ [70] und $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_3$ [71] wurden nach bekannten Verfahren dargestellt. Nickeltetracarbonyl wurde käuflich erworben.

Darstellung der Dimethyl[tricarbonyl(π -cyclopentadienyl)-VIA-metall]stibine I-III

Zu einer extrem feinen Suspension von Dimethylantimonbromid wird nach und nach über eine Einwurfbirne die äquimolare Menge an pulvertrockenem Metallat gegeben. Das Reaktionsgemisch wird ca. 2 Tage bei 25°C im geschlossenen Kolben intensivst gerührt, danach von unlöslichen Bestandteilen befreit und das klare Filtrat im Vakuum zur Trockene gebracht. Der feste Rückstand wird mehrmals mit Pentan (ca. 20 ml) extrahiert, die gewünschten Antimonkomplexe werden durch Ausfrieren (-78°C) aus dieser Lösung in kristalliner Form gewonnen (Tab. 3).

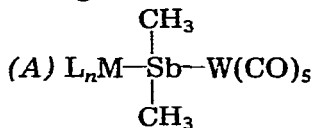
TABELLE 3

ANSÄTZE UND PRODUKTAUSBEUTEN BEI DER DARSTELLUNG DER DIMETHYLANTIMON-ÜBERGANGSMETALLKOMPLEXE I-III

Metallat (g; mmol)	(CH ₃) ₂ SbBr (g; mmol)	Produkt (Nr.)	Ausbeute g (%)
Na[Cr(CO) ₃ -π-C ₅ H ₅] (1.74; 7.76)	1.80; 7.76	Dimethyl[tricarboxyl(π-cyclopentadienyl)chromio]stibin (I)	1.87 (68.3)
Na[Mo(CO) ₃ -π-C ₅ H ₅] (1.11; 4.14)	0.96; 4.14	Dimethyl[tricarboxyl(π-cyclopentadienyl)molybdänio]stibin (II)	1.17 (71.2)
Na[W(CO) ₃ -π-C ₅ H ₅] (2.70; 7.58)	1.76; 7.58	Dimethyl[tricarboxyl(π-cyclopentadienyl)wolframio]stibin (III)	2.51 (68.3)

Quarternisierungsreaktionen

Eine ätherische Lösung des Dimethylantimon-Komplexes wird mit der doppelmolaren Menge an Quarternierungsagens versetzt, dann belässt man beide Reaktanden bei Raumtemperatur. Bereits nach kurzer Zeit ist der erste gelbe Niederschlag an salzartigem Produkt zu beobachten, dessen Bildung nach 2-3 Tagen nahezu quantitativ ist. Man separiert das feste Produkt durch Filtration vom Solvens und überschüssigem Agens und wäscht mehrmals mit Ät₂O. Sofern notwendig, wird noch zusätzlich aus CH₂Cl₂/Ät₂O (1/2) umkristallisiert (Tab. 4).

Darstellung der Antimon-verbrückten Zweikernkomplexe

Die angegebene Menge an Metallhexacarbonyl wird in ca. 70 ml THF durch Bestrahlung mit UV-Licht (Quarzlampe Q 150 Hanau) zunächst in den THF-Metallkomplex überführt. Nach der Vereinigung mit dem Übergangsmetallstibin (als Lösung in THF) wird das Reaktionsgemisch ca. 2 Tage bei 25°C gerührt. Nach dem Entfernen unlöslicher Reaktionsprodukte wird das Filtrat im Hochvakuum bis zur Trockne eingengt, wobei kleinere Mengen an Metallhexacarbo-

TABELLE 4

ANSÄTZE UND PRODUKTAUSBEUTEN BEI DEN QUARTERNISIERUNGSPROZESSEN

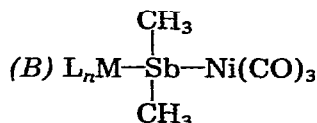
Metallstibin Nr. (g; mmol)	Quarternisie- rungsagens (g; mmol)	Produkt* (Nr.)	Ausbeute g (%)
II (0.77; 1.94)	CH ₃ Br (0.37; 3.88)	Trimethyl[tricarboxyl(π-cyclopentadienyl)-molybdänio]stiboniumbromid (IV)	0.77 (80.7)
II (0.25; 0.65)	CH ₃ I (0.18; 1.26)	Trimethyl[tricarboxyl(π-cyclopentadienyl)-molybdänio]stiboniumjodid (V)	0.50 (88.5)
III (0.74; 1.53)	CH ₃ Br (0.29; 3.06)	Trimethyl[tricarboxyl(π-cyclopentadienyl)-wolframio]stiboniumbromid (VI)	0.75 (84.9)
III (0.47; 0.97)	CH ₂ =CHCH ₂ Br (0.24; 1.95)	Dimethyl-allyl[tricarboxyl(π-cyclopentadienyl)wolframio]stiboniumbromid (VII)	0.46 (78.3)
III (0.44; 0.91)	C ₆ H ₅ CH ₂ Br (0.31; 1.82)	Dimethyl-benzyl[tricarboxyl(π-cyclopentadienyl)wolframio]stiboniumbromid (VIII)	0.42 (70.8)

TABELLE 5

ANSÄTZE UND AUSBEUTEN BEI DER DARSTELLUNG DER W(CO)₅-DERIVATE

W(CO) ₆ (g; mmol)	Metallstibin, Nr. (g; mmol)	Produkt (Nr.)	Ausbeute g (%)
0.71; 2.02	I (0.53; 1.50)	Pentacarbonyl{dimethyl[tricarbonyl-(π -cyclopentadienyl)chromio]antimonio}-wolfram(o) (IX)	0.42 (41.3)
0.64; 1.82	II (0.52; 1.31)	Pentacarbonyl{dimethyl[tricarbonyl-(π -cyclopentadienyl)molybdäno]-antimonio}wolfram(0) (X)	0.43 (45.6)
0.67; 1.90	III (0.68; 1.40)	Pentacarbonyl{dimethyl[tricarbonyl-(π -cyclopentadienyl)wolframio]-antimonio}wolfram(0) (XI)	0.51 (45.1)

nyl absublimentieren. Der braune Rückstand wird mehrmals mit siedendheissem n-Hexan extrahiert und der kristalline Zweikernkomplex durch Ausfrieren bei -20 bis -30°C gewonnen (Tab. 5).



Zur angegebenen Menge an $\text{Ni}(\text{CO})_4$ wird das Übergangsmetallstibin, gelöst in 70 ml abs. Pentan pipettiert und das Reaktionsgemisch 36 h bei 25°C gerührt. Unlösliche Reaktionsprodukte werden abgefrittet und die Zweikernkomplexe direkt aus der klaren Pentanlösung durch Abkühlen auf -20 bis -30°C reinst gewonnen (Tab. 6).

(C) *Tetracarbonyl{dimethyl[tricarbonyl(π -cyclopentadienyl)wolframio]-antimonio}eisen(0), (XV)*

Eine Lösung von 0.57 g (1.57 mmol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in 35 ml THF wird mit einer äquimolaren Menge an $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{W}-\text{Sb}(\text{CH}_3)_2$ (0.76 g) versetzt und 3 Tage bei 25°C gerührt. Anschliessend werden das Lösungsmittel und gebildetes $\text{Fe}(\text{CO})_5$ im Vakuum abgezogen und der feste Rückstand mit n-Hexan mehrmals heiss ex-

TABELLE 6

ANSÄTZE UND AUSBEUTEN BEI DER DARSTELLUNG DER Ni(CO)₃-DERIVATE

Ni(CO) ₄ (g; mmol)	Metallstibin, Nr. (g; mmol)	Produkt (Nr.)	Ausbeute g (%)
0.47; 2.75	I (0.92; 2.61)	Tricarbonyl{dimethyl[tricarbonyl-(π -cyclopentadienyl)chromio]-antimonio}nickel(0) (XII)	0.77 (59.7)
0.46; 2.69	II (1.01; 2.54)	Tricarbonyl{dimethyl[tricarbonyl-(π -cyclopentadienyl)molybdäno]-antimonio}nickel(0) (XIII)	0.81 (59.0)
0.33; 1.93	III (0.88; 1.82)	Tricarbonyl{dimethyl[tricarbonyl-(π -cyclopentadienyl)wolframio]-antimonio}nickel(0) (XIV)	1.00 (87.8)

TABELLE 7

ANSATZE UND AUSBEUTEN BEI DER DARSTELLUNG DER DREIKERNKOMPLEXE

$C_7H_8M(CO)_4$ (g, mmol)	Metallstibin, Nr. (g; mmol)	Produkt (Nr.)	Ausbeute g (%)
M = Cr (0.22; 0.86)	I (0.62, 1.76)	Tetracarbonyl[bis-dimethyl[tricarbonyl-(π -cyclopentadienyl)chromio]antimonio]-chrom(0) (XVI)	0.46 (60.3)
M = Mo (0.29; 0.97)	III (0.96; 1.98)	Tetracarbonyl[bis-dimethyl[tricarbonyl-(π -cyclopentadienyl)wolframio]antimonio]-molybdän(0) (XVII)	1.06 (90.9)
M = W (0.26; 0.67)	I (0.47; 1.33)	Tetracarbonyl[bis-dimethyl[tricarbonyl-(π -cyclopentadienyl)chromio]antimonio]-wolfram(0) (XVIII)	0.44 (66.0)
M = W (0.27; 0.70)	II (0.56; 1.41)	Tetracarbonyl[bis-dimethyl[tricarbonyl-(π -cyclopentadienyl)molybdänio]antimonio]-wolfram(0) (XIX)	0.55 (71.6)
M = W (0.37; 0.95)	III (0.93; 1.92)	Tetracarbonyl[bis-dimethyl[tricarbonyl-(π -cyclopentadienyl)wolframio]antimonio]-wolfram(0) (XX)	0.85 (70.1)

trahiert. Beim langsamen Abkühlen auf Raumtemperatur kristallisiert XV in Form gelbbrauner Nadeln aus. Ausbeute: 0.78 g (76.3%).

Antimon-verbrückte Dreikernkomplexe $[L_nM-Sb(CH_3)_2]_2Mo(CO)_4$ (M = Cr, Mo, W)

Zu einer THF-Lösung des Norbornadien-Metalltetracarbonylkomplexes gibt man das Übergangsmetalldimethylstibin und lässt beide Komponenten unter Rühren 2-3 Tage reagieren (25°C). Das Reaktionsgemisch wird am Hochvakuum bis zur Trockne eingengt und der zurückbleibende Festkörper mehrmals mit heissem Cyclohexan extrahiert. Bei Abkühlen auf Raumtemperatur kristallisieren die Disubstitutionsprodukte aus. Zusätzliche Reinigung ist durch Umkristallisation aus dem gleichen Medium möglich (Tab. 7).

TABELLE 8

ANSÄTZE UND PRODUKTAUSBEUTEN BEI DEN YLIDREAKTIONEN

$Cp(CO)_3M-Sb(CH_3)_2$ (g; mmol)	Ausgangs-Ylid (g; mmol)	Produkte	
		Onium-Metallat ^a (g)	Ylid (g; %)
M = Mo (0.86; 2.17)	$(CH_3)_3P=CH_2$ (0.39; 4.34)	[A][Mo(CO) ₃ Cp] (0.72)	XXI (0.41; 78.3)
M = W (0.94; 1.94)	$(CH_3)_3P=CH_2$ (0.35; 3.88)	[A][W(CO) ₃ Cp] (0.81)	XXI (0.36; 76.8)
M = Mo (2.24; 5.63)	$(CH_3)_3P=CHSi(CH_3)_3$ (1.83; 11.26)	[B][Mo(CO) ₃ Cp] (2.25)	XXIa (1.39; 78.8)
M = W (0.66; 1.36)	$(CH_3)_3P=CHSi(CH_3)_3$ (0.44; 2.72)	[B][W(CO) ₃ Cp] (0.67)	XXIa (0.32; 76.0)

^aA = $[(CH_3)_4P^+]$; B = $[(CH_3)_3P^+CH_2Si(CH_3)_3]$.

Versuch einer Dreifachsubstitution

0.99 g (2.04 mmol) $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{W}-\text{Sb}(\text{CH}_3)_2$ und 0.18 g (0.66 mmol) $\text{C}_7\text{H}_8\text{W}(\text{CO})_3$ werden in 50 ml THF vereinigt und 3 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der braune Rückstand in 25 ml Benzol aufgenommen. Das in diesem Solvens nachgewiesene Gemisch von Mono-, Bi- und Trisubstitutionsprodukt liess sich weder säulenchromatographisch (Florasil^R Merck 0.15-0.25 mm, Säule 3 × 30 cm; Elutionsmittel

TABELLE 9

SUMMENFORMEL, MOLGEWICHTE UND ANALYTISCHE DATEN DER ANTIMON-METALLKOMPLEXE I-XXIa

Nr	Summenformel	Molgewichte ^a gef. (ber.)	Analytische Daten gef. (ber.) (%)		
			C	H	Halogen
I	$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{CrO}_3\text{Sb}$	352 (352.94)	33.74 (34.03)	3.10 (3.14)	
II	$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{MoO}_3\text{Sb}$	398 (396.89)	30.18 (30.26)	2.95 (2.79)	
III	$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{SbW}$	484 (484.79)	24.82 (24.77)	2.46 (2.29)	
IV	$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{BrMoO}_3\text{Sb}$	— (491.83)	26.57 (26.86)	2.63 (2.87)	16.78 (16.24)
V	$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{JMoO}_3\text{Sb}$	— (538.82)	24.39 (24.52)	2.59 (2.62)	23.78 (23.55)
VI	$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{BrO}_3\text{SbW}$	— (579.74)	22.44 (22.79)	2.38 (2.43)	13.08 (13.78)
VII	$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{BrO}_3\text{SbW}$	— (605.78)	26.10 (25.77)	2.59 (2.66)	13.33 (13.19)
VIII	$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{BrO}_3\text{SbW}$	— (655.84)	30.96 (31.13)	2.72 (2.77)	12.51 (12.18)
IX	$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{CrO}_8\text{SbW}$	676 (676.84)	26.49 (26.62)	1.70 (1.64)	
X	$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{MoO}_8\text{SbW}$	722 (720.78)	25.34 (25.00)	1.59 (1.54)	
XI	$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_8\text{SbW}_2$	808 (808.69)	22.55 (22.28)	1.42 (1.37)	
XII	$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{CrNiO}_6\text{Sb}$	494 (495.68)	31.79 (31.50)	2.38 (2.24)	
XIII	$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{MoNiO}_6\text{Sb}$	540 (539.62)	28.80 (28.94)	2.12 (2.06)	
XIV	$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NiO}_6\text{SbW}$	626 (627.53)	25.02 (24.88)	1.86 (1.77)	
XV	$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{FeO}_7\text{SbW}$	652 (652.68)	25.96 (25.76)	1.78 (1.70)	
XVI	$\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{Cr}_3\text{O}_{10}\text{Sb}_2$	868 (869.92)	33.29 (33.14)	2.66 (2.55)	
XVII	$\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{MoO}_{10}\text{Sb}_2\text{W}_2$	1178 (1177.57)	24.71 (24.48)	1.92 (1.88)	
XVIII	$\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{Cr}_2\text{O}_{10}\text{Sb}_2\text{W}$	1000 (1001.77)	28.57 (28.78)	2.08 (2.21)	
XIX	$\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{Mo}_2\text{O}_{10}\text{Sb}_2\text{W}$	1092 (1089.66)	26.73 (26.45)	2.13 (2.04)	
XX:	$\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{O}_{10}\text{Sb}_2\text{W}_3$	1264 (1265.48)	22.95 (22.78)	1.92 (1.75)	
XXIa	$\text{C}_9\text{H}_{24}\text{PSbSi}$	312 (313.10)	34.02 (34.52)	7.28 (7.73)	

^a Massenspektroskopisch bestimmt.

Benzol; 0.3 g eluiertes Produkt) noch durch Umkristallisation aus Methylcyclohexan/Toluol (4/1) bzw. bei einer Kombination beider Reinigungsverfahren auf-trennen.

Heterolytische Sb—M-Spaltung mit Phosphor-Yliden

Zu dem in ca. 40-70 ml gelösten Metallstibin wird bei -78°C unter kräftigem Rühren und im Verlaufe von 1 h die doppelmmolare Menge an $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$ bzw. $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_3$, gelöst in 20 ml des gleichen Solvens, getropft. Bereits unmittelbar nach der Ylidzugabe ist die Bildung von gelbem, schwer löslichem Phosphonium-Metallat zu beobachten. Nach weiterem 24-stündigem Rühren (25°C) wird das nahezu quantitativ anfallende Phosphoniumsalz abfiltriert und der Äther bei Normaldruck abdestilliert. Die zurückbleibenden, flüssigen $(\text{CH}_3)_3\text{Sb}$ -substituierten Ylide werden destillativ gereinigt bzw. spektroskopisch nachgewiesen (Tab. 8, 9).

XXIb. Sdp. $55-57^{\circ}\text{C}$ 10^{-2} Torr; Schmp. -24 bis -22°C . $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 TMS int.): $\delta(\text{CH}_3\text{P}) -1.05$ ppm (d, 9H), $J(\text{HCP})$ 12 Hz; $\delta(\text{CH}_3\text{Si}) -0.35$ ppm (s, 9H); $\delta(\text{CH}_3\text{Sb}) -1.02$ ppm (s, 6H). $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , H_3PO_4 ext.): -4.32 ppm.

Dank

Herrn Prof. Dr. M. Schmidt danken wir für die grosszügige Unterstützung mit Institutsmitteln. Herr Dipl. Chem. Pelz führte freundlicherweise die massenspektroskopischen Bestimmungen durch.

Literatur

- 1 W. Malisch und P. Panster, Z. Naturforsch. B, 30 (1975) 229
- 2 W. Malisch und P. Panster, J. Organometal. Chem., 76 (1974) C7.
- 3 R.G. Hayter, J. Amer. Chem. Soc., 85 (1963) 3120.
- 4 R.G. Hayter, Inorg. Chem., 2 (1963) 1031.
- 5 W.R. Cullen und R.G. Hayter, J. Amer. Chem. Soc., 86 (1964) 1030.
- 6 R.C. Dobbie und P.R. Mason, J. Chem. Soc. Dalton, (1973) 1124.
- 7 M. Cooke, M. Green und D. Kirkpatrick, J. Chem. Soc. A, (1968) 1507.
- 8 L.H. Bowen, P.E. Garron und G.G. Long, Inorg. Chem., 11 (1972) 182
- 9 W.R. Cullen, P.J. Patmore und J.R. Sams, Inorg. Chem., 12 (1973) 867.
- 10 W. Malisch und M. Kuhn, J. Organometal. Chem., 73 (1974) C1.
- 11 W. Malisch und M. Kuhn, Angew. Chem, 86 (1974) 51.
- 12 V.L. Baay und A.G. MacDiarmid, Inorg. Chem., 8 (1969) 986.
- 13 E.W. Abel und A.V. Hutson, Inorg. Nucl. Chem., 30 (1968) 2339.
- 14 R.B. King, Inorg. Chim. Acta, 2 (1968) 454.
- 15 W. Malisch und M. Kuhn, Chem. Ber., 107 (1974) 979.
- 16 W. Malisch, J. Organometal. Chem., 82 (1974) 185.
- 17 W. Malisch und P. Panster, Chem. Ber., im Druck.
- 18 W. Malisch und P. Panster, Chem. Ber., 108 (1975) 700.
- 19 A. Davison, M.L.H. Green und G. Wilkinson, J. Chem. Soc., (1961) 3172.
- 20 W.E. Williams und F.J. Lalor, J. Chem. Soc. Dalton, (1973) 1329.
- 21 D J. Darensbourg, M.Y. Darensbourg, P. Drew und H.L. Conder, J. Organometal. Chem., 74 (1974) C33.
- 22 W.A. Henderson jr. und C.A. Streuli, J. Amer. Chem. Soc., 82 (1960) 5791.
- 23 W.A. Henderson jr. und S.A. Buckler, J. Amer. Chem. Soc., 82 (1960) 5794.
- 24 A. Streitwieser jr., Chem. Rev., 56 (1956) 573.
- 25 H. Siebert, Z. Anorg. Allg. Chem., 273 (1953) 161.
- 26 W. Malisch und P. Panster, Angew. Chem., 86 (1974) 708.
- 27 E.W. Abel und S.P. Tyfield, Advan. Organometal. Chem., 8 (1970) 117.
- 28 W.R. Cullen, D.J. Patmore, J.R. Sams und J.C. Scott, Inorg. Chem., 13 (1974) 649.

- 29 H. Schumann, H. Köpf und M. Schmidt, *J. Organometal. Chem.*, 2 (1964) 159.
- 30 E.H. Brocks, F. Glockling und K.A. Hooton, *J. Chem. Soc.*, (1965) 4283.
- 31 G. Fritz, G. Becker, G. Poppenburg, M. Rocholl und G. Trenzcek, *Angew. Chem.*, 78 (1966) 80.
- 32 E.O. Fischer und K. Fichtel, *Chem. Ber.*, 94 (1961) 1200.
- 33 W. Ehrl und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, 104 (1971) 3261.
- 34 W. Ehrl und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, 106 (1973) 2563.
- 35 W. Hieber und J. Peterhans, *Z. Naturforsch. B*, 14 (1962) 462.
- 36 T. Fukumoto, Y. Matsumura und R. Okawara, *J. Organometal. Chem.*, 37 (1972) 113.
- 37 S.O. Grim und D.A. Wheatland, *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 1716.
- 38 T.W. Beall und L.W. Houk, *J. Organometal. Chem.*, 56 (1973) 261.
- 39 W. Strohmeier, *Angew. Chem.*, 76 (1964) 873.
- 40 W. Strohmeier und F.J. Müller, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 3608.
- 41 W. Malisch und P. Panster, *Chem. Ber.*, 108 (1975) 717.
- 42 D.F. Keely und R.E. Johnson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 11 (1959) 33.
- 43 F. Basolo und A. Wojcicki, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 520.
- 44 R.E. Dessy, R.L. Pohl und R.B. King, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 5121.
- 45 R.J. Haines und C.R. Nolte, *J. Organometal. Chem.*, 36 (1972) 163.
- 46 W. Ehrl und H. Vahrenkamp, *J. Organometal. Chem.*, 63 (1973) 289.
- 47 H. Vahrenkamp, *J. Organometal. Chem.*, 63 (1973) 399.
- 48 W. Ehrl und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, 106 (1973) 2550.
- 49 A.J. Cleland, S.A. Fieldhouse, B.H. Freeland und R.J. O'Brien, *J. Organometal. Chem.*, 32 (1971) C15
- 50 W. Ehrl, R. Rinck und H. Vahrenkamp, *J. Organometal. Chem.*, 56 (1973) 285.
- 51 W. Malisch, *J. Organometal. Chem.*, 61 (1972) C15.
- 52 W. Malisch, *J. Organometal. Chem.*, 77 (1974) C15.
- 53 H. Schmidbaur und W. Tronich, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 3545.
- 54 E.W. Abel, R.A.N. McLean, S.P. Tyfield, P.S. Braterman, A P. Walker und P.J. Hendra, *J. Mol. Spectrosc.*, 30 (1969) 29.
- 55 M. Bigorgne und A. Zetwer, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1960) 1986.
- 56 A.J. Rest, *J. Organometal. Chem.*, 40 (1972) C77.
- 57 J.D.P. Tripathi und M. Bigorgne, *J. Organometal. Chem.*, 9 (1967) 307.
- 58 H. Schumann, L. Rösch und O. Stelzer, *J. Organometal. Chem.*, 21 (1970) 351.
- 59 G.D. Dobson, I.W. Stolz und R.K. Sheline, *Advan. Inorg. Chem, Radiochem.*, 8 (1966) 1.
- 60 D. Benhan und M. Bigorgne, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1963) 1583.
- 61 H. Schumann, H.J. Breunig und U. Frank, *J. Organometal. Chem.*, 60 (1973) 279.
- 62 P. Panster und W. Malsch, *Publikation in Vorbereitung.*
- 63 G.T. Morgan und G.R. Davies, *Proc. Roy. Soc. London A*, 110 (1926) 523.
- 64 E.O. Fischer, W. Hafner und H.O. Stahl, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 282 (1955) 47.
- 65 T.S. Piper und G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 3 (1956) 104.
- 66 E. Speyer und H. Wolf, *Ber. Deut. Chem. Ges.*, 60 (1927) 1424.
- 67 R. Pettit, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81 (1959) 1266.
- 68 M.A. Bennett, L. Pratt und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, (1961) 2037.
- 69 R.B. King und A. Fronzanglia, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 1837.
- 70 H. Schmidbaur und W. Tronich, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 595.
- 71 H. Schmidbaur und W. Tronich, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 1032.