

## Preliminary communication

### METALLSUBSTITUIERTE VB ELEMENTSYSTEME

#### III \* . DIE DIMETHYLANTIMON-ÜBERGANGUNG ALS ENDSTÄNDIGE UND VERBRÜCKENDE EINHEIT IN ÜBERGANGSMETALLKOMPLEXEN

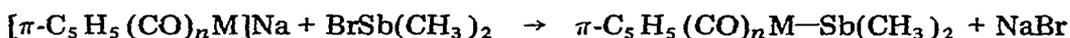
W. MALISCH und P. PANSTER

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, 87 Würzburg, Am Hubland (Deutschland)*

(Eingegangen den 21. Mai 1974)

Die Existenzfähigkeit monomerer VB Element-Übergangsmetallverbindungen wird in erster Linie von der Basizität des Elementatoms bestimmt. So sind Dimethylarsenido-Komplexe ohne weiteres in Substanz fassbar [2], während die stärker basischen Phosphorsysteme raschen Folgereaktionen unterliegen [1]. Ein für analog gebaute Antimon-Metalleinheiten hieraus ableitbares Stabilitätsverhalten steht im krassen Gegensatz zu Befunden, denen zufolge sich diese Anordnungen selbst beim Einführung stabilisierender Alkyl-Liganden ( $\text{CF}_3$ ) am Sb-Atom einer Charakterisierung entziehen [3].

Zur Überprüfung dieses widersprüchlichen Sachverhalts haben wir die Synthese von Dimethylantimon-Metallkomplexen unternommen, die sich mühelos durch Element-Metallbindungs-knüpfung verifizieren lässt.



M und n vgl. Tab. 1

(1)

TABELLE 1

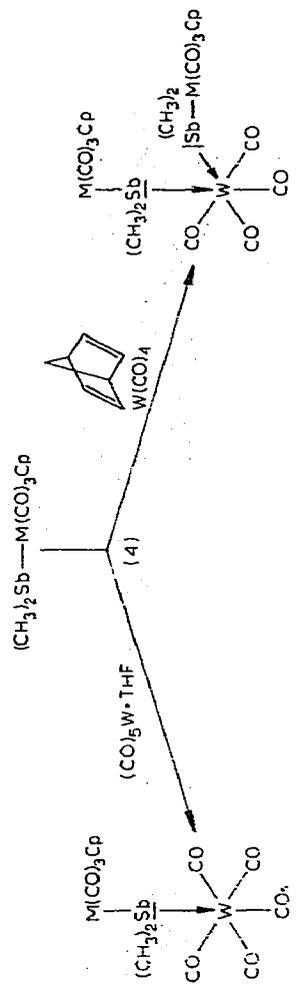
#### DIMETHYLANTIMON-ÜBERGANGSMETALLKOMPLEXE

Komplex <sup>a</sup>	Nr.	Schmp. <sup>b</sup> (°C)	$\nu(\text{CO})$ <sup>c</sup> ( $\text{cm}^{-1}$ )			<sup>1</sup> H-NMR <sup>d</sup> (Hz)	
						$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ (s, 5H)	$\delta(\text{CH}_3)$ (s, 6H)
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe-Sb}(\text{CH}_3)_2$ rote, ölige Flüssigkeit	I	12–14	1997	1949	–249	–73	
$\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Cr-Sb}(\text{CH}_3)_2$ orangegelbe Blättchen	II	46–48	1989	1928	1907	–245	–71
$\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo-Sb}(\text{CH}_3)_2$ orangegelbe Blättchen	III	58–60	2000	1932	1912	–267	–73
$\text{Cp}(\text{CO})_3\text{W-Sb}(\text{CH}_3)_2$ gelbe Blättchen	IV	64–66	1996	1924	1906	–271	–77

<sup>a</sup> Die Zusammensetzung dieser und aller nachfolgend aufgeführten Verbindungen ist elementaranalytisch und massenspektroskopisch gesichert. <sup>b</sup> Geschlossene Kapillare, Cu-Block. <sup>c</sup> 0.1 mm NaCl-Küvetten (Cyclohexan). <sup>d</sup> In  $\text{C}_6\text{D}_6$ , TMS int. Standard.

\*II. Mitteilung vgl. Ref. 1.

Scheme 1



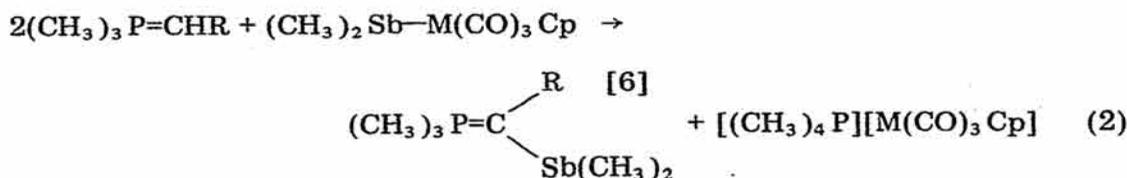
Schmp. (°C) (Zers.)	VIII, M = Cr	IX, M = Mo	X, M = W
	122-124	119-121	132-134
W(CO) <sub>3</sub>	$\nu$ (CO) <sup>a</sup> 2067, 1972, 1939, 1933, 1918	2066, 1977, 1945, 1941, 1925	2065, 1977, 1945, 1938, 1921
M(CO) <sub>3</sub> Cp	$\nu$ (CO) <sup>a</sup> 2006, 1951, 1929	2019, 1962, 1931	2015, 1954, 1931

<sup>a</sup> in Cyclohexan.

Schmp. (°C) (Zers.)	XI, M = Cr	XII, M = Mo	XIII, M = W
	157-159	162-164	193-195
W(CO) <sub>4</sub>	$\nu$ (CO) <sup>a,b</sup> 2013, 1919, 1882, 1857	2022, 1925, 1886, 1865	2017, 1915, 1880, 1849
M(CO) <sub>3</sub> Cp	$\nu$ (CO) <sup>a,b</sup> 1895, 1885, 1940, 1896	2013, 1996, 1951, 1945, 1906	2006, 1991, 1935, 1889

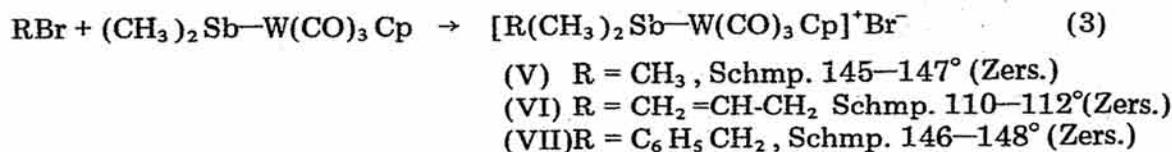
<sup>a</sup> in Cyclohexan. <sup>b</sup> CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (XIII)

Die Komplexe I—IV erweisen sich in reiner Form als nahezu unbegrenzt haltbar und erleiden auch in basischen Solventien keine nennenswerten Veränderungen (siedendes THF/48 Stdn.). Diese bemerkenswerte hohe Resistenz gegenüber einer Spaltung der Metall—Metalloidbindung sowie einer Aggregation unter CO-Eliminierung wird nur bei Einwirkung starker Nucleophile wie z.B. Phosphor-Yliden (a) bzw. bei photochemischer Behandlung (b) aufgegeben. Während (a) wie in vergleichbaren Fällen [4,5] unter Substitution und Umylidierung in einer quantitativen Metall→Carbanion-Übertragung der  $(\text{CH}_3)_2$ -Sb-Gruppierung resultiert (Gl. 2), liefert (b) nicht die für Komplexe dieses Typs üblichen doppeltverbrückten Zweikernkomplexe [7], sondern ausschliesslich schwerlösliche, daher nicht zweifelsfrei identifizierbare Produkte von vermutlich polymerer Natur.



R = H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; M = Mo, W

Eindeutiger verlaufen Umsetzungen mit Kohlenstoffhalogeniden, die nun einen relativ leichten Zugang zu Stibinderivaten der Carbonylkationen  $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_4\text{M}]^+$  (M = Mo, W) [8] eröffnen.

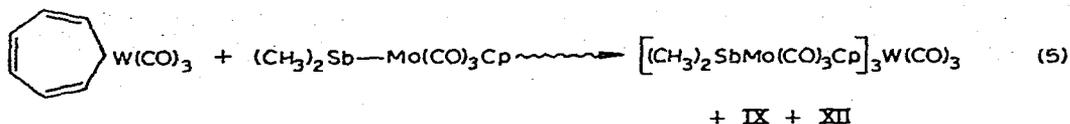


Über weitere Möglichkeiten zur definierten Koordinationszahlerhöhung am VB Element werden wir an anderer Stelle berichten [9].

Die metallsubstituierten Stibine stellen attraktive Reagentien zum gezielten Aufbau antimonverbrückter Mehrkernkomplexe dar. Unter diesem Aspekt an aktivierten Komplexen [10] durchgeführte Ligandenaustauschexperimente (25° C/THF) gestalten sich unabhängig von der Natur der metallischen Zentren erfolgreich und zeigen keine Anomalien bezüglich ihres Ablaufs und der Produktbildung (siehe Schema 1).

Die im Vergleich zu den VIA Metallhexacarbonylen deutlich geringere photochemische Empfindlichkeit der Metallbasen gestattet darüberhinaus die Anwendung "direkter" Verfahren. Die Realisierung der Bindungseinheit M—R<sub>2</sub>Sb|→M mit Antimon als formalem 2+1 Elektronendonator ist demnach ebensowenig wie die entsprechender Arsen-Anordnungen [11] an einen Einbau in kationische Systeme gebunden [3,9,12,13]. Die Substitutionsprodukte stellen gelbe (VIII—X) bis gelborange (XI—XIII) kristalline Festkörper von beachtlicher Stabilität dar. Ihre Löslichkeit in unpolaren Solventien reduziert sich deutlich beim Übergang von den zweikernigen zu den dreikernigen Vertretern.

Die CO-Valenzschwingungswerte [ $A_1$  (*trans*) der  $M(\text{CO})_5$ -Gruppierung] charakterisieren die Metall-Stibine überraschenderweise als Liganden, deren  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Acceptor-Verhältnis dem peralkylierter Stibine [14] entspricht. Ähnlich unbedeutend erscheint der sterische Einfluss des metallischen Restes, der weder eine Isomerisierung der IR-spektroskopisch eindeutig als *cis*-Substitutionsprodukte [15] ausgewiesenen Komplexe XI–XIII begünstigt [16], noch die Einführung einer dritten Ligandeneinheit grundsätzlich verhindert. Der uneinheitliche Reaktionsablauf nach (5) ermöglichte bisher noch nicht die Isolierung einer reinen Tris-Verbindung.



### Dank

Den Herren Prof. Dr. H. Schmidbaur und Prof. Dr. M. Schmidt danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

### Literaturverzeichnis

- 1 W. Malisch und M. Kuhn, *J. Organometal. Chem.*, im Druck.
- 2 W. Malisch und M. Kuhn, *Angew. Chem.*, 86 (1974) 51; *Angew. Chem. Intern. Edit.*, 13 (1974) 84.
- 3 W.R. Cullen, D.J. Patmore und J.R. Sams, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 867.
- 4 W. Malisch, *J. Organometal. Chem.*, 61 (1973) C15.
- 5 W. Malisch, 6th Intern. Conf. Organometal. Chem., Amherst, Mass. 1973, Abstr. of pap. S. 20.
- 6 H. Schmidbaur und W. Tronich, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 3545.
- 7 R.G. Hayter, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 1031.
- 8 E.O. Fischer, K. Fichtel und K. Öfele, *Chem. Ber.*, 95 (1962) 249.
- 9 W. Malisch und P. Panster, *Angew. Chem.*, im Druck.
- 10 W. Strohmeier und F.J. Müller, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 3608
- 11 W. Ehrl und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, 106 (1973) 2550, 2556.
- 12 Trinh-Toan und L.F. Dahl, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 2654.
- 13 W.R. Cullen, D.J. Patmore, J.R. Sams und J.C. Scott, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 649.
- 14 D. Benlian und M. Bigorgne, *Bull. Soc. Chim. France*, (1963) 1583.
- 15 F.A. Cotton und C.S. Kraihanzel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 4432.
- 16 W. Ehrl und H. Vahrenkamp, *J. Organometal. Chem.*, 56 (1973) 285.