

Preliminary communication

Organometallstibine als Liganden in Übergangsmetallcarbonylkomplexen

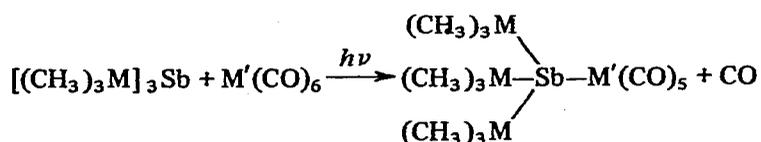
H. SCHUMANN und H.J. BREUNIG

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

(Eingegangen den 22. Dezember 1970)

In einer Reihe von Übergangsmetallcarbonylkomplexen fungieren Organometallphosphine¹ und -arsine² als Liganden. Diese Komplexe stellen im Gegensatz zu den durchwegs luftempfindlichen Organometallphosphinen und -arsinen erstaunlich stabile Verbindungen dar. Das Studium ihrer spektroskopischen Eigenschaften zeigte, dass diese Komplexe vorzüglich geeignet sind, um die Bindungsverhältnisse im IVB-VB-Gerüst von Organometallphosphinen und -arsinen zu studieren. Wir berichten jetzt über die erstmalige Synthese und die Eigenschaften von Organometallstibin-substituierten Übergangsmetallcarbonylkomplexen, die in diesem Zusammenhang unser Interesse beanspruchen.

Werden Tris(trimethylgermyl)-stibin³ oder Tris(trimethylstannyl)-stibin⁴ in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur unter Stickstoffatmosphäre und UV-Bestrahlung* mit äquivalenten Mengen Hexacarbonylchrom, Hexacarbonylmolybdän oder Hexacarbonylwolfram umgesetzt, so bilden sich nach 2–4 stündiger Reaktionsdauer unter Eliminierung jeweils einer CO-Gruppe die Komplexe $[(CH_3)_3M]_3Sb-M'(CO)_5$ in 90–95% Rohausbeute. Die Reaktionsdauer kann durch Verfolgung der abgespaltenen Menge Kohlenmonoxid kontrolliert werden.



- (I) M = Ge, M' = Cr
- (II) M = Ge, M' = Mo
- (III) M = Ge, M' = W
- (IV) M = Sn, M' = Cr
- (V) M = Sn, M' = Mo
- (VI) M = Sn, M' = W

Nach Abziehen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck (25°/1 mm) und Umfällen aus Pentan (Auflösen bei 25°, Ausfällen bei –78°) kristallisieren (I)–(VI) in

*Quarzbrenner Q81, Hanau.

gelben Prismen, die meist nicht ohne Zersetzung schmelzen. Die Kristalle sind luft- und hydrolysestabil, zersetzen sich allerdings beim Aufbewahren langsam unter Grün- [(I) und (IV)] bzw. Schwarzfärbung. In Kohlenwasserstoffen, Benzol und Tetrahydrofuran lösen sie sich gut. Elementaranalysen und kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol bestätigen die monomere Zusammensetzung. Die $^1\text{H-NMR}$ Spektren weisen jeweils nur ein einziges Protonensignal auf, das im Falle von (IV), (V) und (VI) von je 2 Satelliten-Doublets begleitet ist ($J(^1\text{H}-\text{C}-^{117}\text{Sn})$ 51 Hz (IV), 52 Hz (V), 50 Hz (VI); und $J(^1\text{H}-\text{C}-^{119}\text{Sn})$ 54 Hz (IV), 56 Hz (V), 54 Hz (VI).

Die IR Spektren der in Pentan gelösten Verbindungen (Tabelle 1) zeigen 5 CO-Valenzschwingungen, während für einen $\text{LM}'(\text{CO})_5$ -Komplex der Symmetrie C_{4v} nur

TABELLE 1
PHYSIKALISCHE DATEN DER VERBINDUNGEN (I)–(VI)

| Verbindung | M | M' | Schm.-P. (°C) | $\nu(\text{CO})^a$ | $\delta(\text{CH}_3)^b$ (Hz) |
|------------|----|----|------------------|--------------------------------------|---------------------------------|
| (I) | Ge | Cr | 130 (Zers.) | 2049 1990 1965 1935 1902 | +6.5 |
| (II) | Ge | Mo | 130 (Zers.) | 2063 1992 1942 1905 1890 | +2.5 |
| (III) | Ge | W | 127 | 2062 2000 1982 1932 1892 | +5 |
| (IV) | Sn | Cr | 132 | 2049 1995 1959 1935 1894 | -10 |
| (V) | Sn | Mo | 130 (Zers.) | 2070 2000 1948 1910 1890 | -11.5 |
| (VI) | Sn | W | 130 (Zers.) | 2060 1989 1954 1939 1894 | -11.5 |

^a Perkin-Elmer 337 in Pentan. ^b Varian A60 (60 MHz), 5-proz. Lösung in Benzol, gegen TMS extern.

3 Banden zu erwarten sind. Der Symmetrierniedrigende Einfluss der Organometallstibine genügt, um alle 5 möglichen CO-Valenzschwingungen IR-aktiv werden zu lassen. Die Lage der höchsten CO-Valenzschwingung (A_1) zeigt, dass der Ersatz von Germanium durch Zinn im Organometallstibinliganden keinen nennenswerten Einfluss auf das σ -Donor- und π -Acceptorvermögen ausübt. Auch ein Vergleich dieser Frequenzwerte mit den Banden analoger Organometallphosphin⁵- und -arsin⁶-Komplexe spricht gegen weitgehende Unterschiede im basischen Verhalten dieser IVB–VB-Verbindungen.

Die Existenzfähigkeit und die bemerkenswerte Stabilität der Verbindungen (I)–(VI) demonstriert, dass auch Organometallstibine in gleicher Weise wie Organostibine trotz ihrer geringen Basizität zur Bildung von σ -Donor– π -Acceptor-Komplexen befähigt sind.

LITERATUR

- 1 H. Schumann, *Angew. Chem.*, 81 (1969) 970; *Angew. Chem. Intern. Ed.*, 8 (1969) 937.
- 2 E.W. Abel, J.P. Crow und S.M. Illingworth, *J. Chem. Soc., A*, (1969) 1631.
- 3 I. Schumann und H. Blass, *Z. Naturforsch. B*, 21 (1966) 1105.
- 4 E. Amberger und R.W. Salazar G., *J. Organometal. Chem.*, 8 (1967) 111.
- 5 H. Schumann, O. Stelzer, J. Kuhlmei und U. Niederreuther, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 6 H. Schumann, J. Kuhlmei, G. Pfeifer und H. Röser, in Vorbereitung.

J. Organometal. Chem., 27 (1971) C28–C30