

Preliminary communication

ÜBERGANGSMETALL-SUBSTITUIERTE VB ELEMENTSYSTEME

XV*. LIGANDMOBILITÄT METHYL-SUBSTITUIERTER
 ÜBERGANGSMETALLBISMUTINE

P. PANSTER und W. MALISCH**

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

(Eingegangen den 2. Mai 1977)

Summary

The reaction of equimolar amounts of $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{M}]\text{Na}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) and $(\text{CH}_3)_2\text{BiBr}$ yields $[\text{M}]_2\text{BiCH}_3$, $[\text{M}]_2\text{BiBr}$ and $\text{Bi}(\text{CH}_3)_3$ as a result of several substitution and redistribution processes. Addition of excess transition metal anion favours the formation of $[\text{M}]\text{-Bi}(\text{CH}_3)_2$, which is more easily accessible starting with $\text{Bi}(\text{CH}_3)_3$ and $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{MH}$. The dimethylbismuthines show pronounced dismutation in solution and spontaneously add $\text{Cr}(\text{CO})_5$.

Aufgrund der bisherigen Untersuchungen fungieren an Übergangsmetall-substituierten Phosphinen, Arsinen oder Stibinen wahlweise Übergangsmetall (a) und VB Element (b) als Zentrum der Reaktivität. Besondere Bedeutung ist in diesem Zusammenhang dem Ligandaustausch an a und der koordinativen Beanspruchung von b beizumessen [1—3], da sie Aussagen zur Aggregations-tendenz der metallierten VB-Elementbasen erlauben. Diese reduziert sich für Systeme des Typs $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{M-E}(\text{CH}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) und zwar als Folge der abnehmenden Basizität des VB Elementatoms ganz deutlich in der Reihe $\text{P} \gg \text{As} > \text{Sb}$ [3]. Extrapoliert man diesen Befund auf das schwerste VB Elementhomologe Wismut, dann sind für die Synthese der noch unbekanntem Methyl-Übergangsmetallbismutine keine Komplikationen zu befürchten, die aus diesem Reaktionsbestreben resultieren.

Nach einem bereits mehrfach mit Erfolg zur Metall-Metalloidbindungs-knüpfung angewandten Verfahren wurden daher äquimolare Mengen an Dimethylwismutbromid und komplexen Natrium-Metallat heterogen in Cyclohexan zur Reaktion gebracht. Mehrtägliches Rühren bei 25°C [Cr (2 d),

*Zur XIV. Mitteilung vgl. Ref. 1.

**Korrespondenzautor.

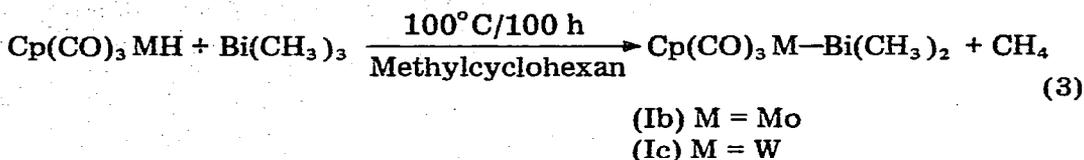
TABELLE I

SPEKTROSKOPISCHE UND ANALYTISCHE DATEN DER WISMUT-ÜBERGANGSMETALLKOMPLEXE I-V

Komplex	Farbe Schmp. (°C) ^a (Zers.)	¹ H-NMR ^b		IR ^c $\nu(\text{CO})$ (cm ⁻¹)	Analyse (gef. (ber. (%) ^e)			
		$\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ (s, 6H)	$\delta(\text{CH}_3)$ (s, 6H bzw. 3H)		C	H		
Ia	gelbbraun 49-51	4.07	1.75	1079	1818	1086	27.13 (27.29)	2.50 (2.52)
Ib	gelb 44-46	4.55	1.82	1989	1923	1901	26.15 (24.81)	2.41 (2.20)
Ic	goldgelb 61-63	4.50	1.83	1986	1917	1896	20.87 (21.00)	1.92 (1.94)
IIa	schwarz ab 126 Zers.	4.28	2.62	1984	1904	1889	32.24 (32.60)	2.22 (2.09)
IIb	schwarz-violett 126-128	4.72	2.75	1996	1908	1897	28.88 (28.59)	1.93 (1.84)
IIc	violett 134-136	4.76	2.73	1990	1898	1888	23.06 (22.94)	1.61 (1.47)
IIIb	schwarz ab 145 Zers.	4.83		2010	1977	1910	24.43 (24.67)	1.48 (1.29)
IIIc	schwarz ab 164 Zers.	4.87		2006	1972	1901	19.72 (20.13)	1.09 (1.06)
V	orangerot metallisch- glänzend 107-109	4.57	2.05	2052	1972	1943	23.40 (23.58)	1.68 (1.45)
				m	s	(Sch)		
				[A(2)] 1938 ^d (Sch)	[B, J] 1931 sst(br)	[A(1)] 1914 m		
				[E]	[E]			

^aCu-Block, geschlossene Kapillare. ^bLösungsmittel: C₆D₆; Chemische Verschiebungen (ppm) zu niederen Feldstärken, rel. TMS int. ^c0.1 mm-NaCl-Flüssigkeitskuvetten; Lösungsmittel: Cyclohexan Ia-Ic, V bzw. THF IIa-IIIc, IIb, IIIc. ^dAbsorptionen des Liganden Ic. ^eBr: IIIb 10.75 (10.20), IIIc 8.79 (8.37).

$(\text{CH}_3)_2 \text{BiBr}$ rasch abbaut. Diese Art der Reaktionsführung gestattet eine bis zu 50%ige Anreicherung der Dimethylwismutderivate, deren Existenz im Reaktionsgemisch von Gl. 1 nur spektroskopisch wahrscheinlich gemacht werden kann. Für ihre Darstellung empfiehlt sich aber aufgrund der einheitlicheren Reaktionsweise das Reaktandensystem Metallhydrid/Wismuttrimethyl (Gl. 3).

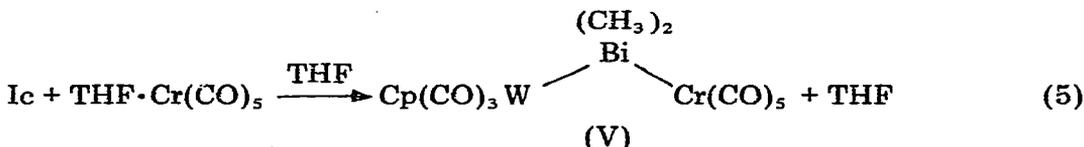


Die Komplexe I–III stellen farbige, stark licht- und luftempfindliche, kristalline Festkörper dar. Ihre $^1\text{H-NMR}$ und IR-spektroskopischen Daten (vgl. Tab. 1) bestätigen die vorgeschlagenen Strukturen.

Deutlichere Unterschiede zu den Arsen- bzw. Antimon-analogen Systemen zeigen sich vor allem für den Verbindungstyp I, der im gelösten Zustand eine definierte Liganddisproportionierung erfährt (Gl. 4).



Mit den Reaktionen 1d und 4 sind innerhalb der Reihe der Übergangsmetallierten VB Elementbasen die ersten Beispiele einer vorzugsweisen Bildung mehrfach metallierter Spezies gefunden, ein Verhalten, das auch beim Blei, dem Nachbarn des Wismuts dominiert [4]. Die sonst typische Vierringcyclisierung wird nicht beobachtet, obgleich die Basizität des Wismutatoms zum Aufbau verbrückter Zweikernkomplexe hinreichend ist (Gl. 5).



Koordinative Beanspruchung nach Reaktion 5 stoppt die Ligandmobilität von Ic, das aufgrund der für das $\text{M}(\text{CO})_5$ -Fragment unter der Voraussetzung einer lokalen C_{4v} -Symmetrie nach Cotton und Kraihanzel berechneten CO-Kraftkonstanten ($k_1 = 15.48$, $k_2 = 15.70$, $k_i = 0.32$), in seinen Ligandeneigenschaften etwa dem $\text{Bi}(\text{CH}_3)_3$ entspricht [5].

Die Reaktionen 1, 2 und 4 dokumentieren die hohe Beweglichkeit der Übergangsmetall- und Methyl(Halogen)liganden von Bismutinen des beschriebenen Typs, die demzufolge gleichermaßen gute Metallierungs- und Alkylierungsreagentien darstellen sollten.

Über entsprechende Experimente werden wir in Kürze berichten.

Versuchsbeschreibung

Dimethyl[tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)wolframio]bismutin (Ic). 0.80 g (2.40 mmol) $\text{Cp}(\text{CO})_3 \text{WH}$ und 0.63 g (2.40 mmol) $\text{Bi}(\text{CH}_3)_3$ werden 150 h in 30 ml Methylcyclohexan auf 90–100°C erhitzt. Nach Abziehen des Solvens

wird der feste Rückstand mehrmals mit handwarmem Pentan behandelt und kristallines Ic aus den vereinigten Extrakten durch Ausfrieren bei -78°C gewonnen. Ausbeute: 0.78 g (57%).

Bis[tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)wolframio]methyl(bromo)bismutin IIc bzw. IIIc. 3.04 g (8.54 mmol) $\text{Na}[\text{W}(\text{CO})_3\text{Cp}]$ und 2.72 g (8.54 mmol) $(\text{CH}_3)_2\text{BiBr}$ werden in 80 ml Cyclohexan vereinigt und 3 d bei Raumtemp. intensiv gerührt. Es wird von Unlöslichem abfiltriert und das Filtrat i. Vak. zur Trockne gebracht. Das zurückbleibende Festprodukt wird zunächst mit Cyclohexan (a), anschliessend mit einem Gemisch aus gleichen Anteilen Benzol und Cyclohexan (b) heiss extrahiert. Beim Abkühlen kristallisieren aus a 1.41 g (37.1%) IIc, aus b 0.26 g (6.4%) IIIc. (Produktausbeuten berechnet auf eingesetztes Metallat).

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen, den Herren Prof. Dr. M. Schmidt und Prof. Dr. H. Werner für die grosszügige Überlassung von Institutsmitteln.

Literatur

- 1 W. Malisch, H. Rössner, K. Keller und R. Janta, *J. Organometal. Chem.*, im Druck.
- 2 W. Malisch und P. Panster, *J. Organometal. Chem.*, 99 (1975) 421.
- 3 P. Panster und W. Malisch, *Chem. Ber.*, 109 (1976) 3842.
- 4 H.J. Haupt, W. Schubert und M. Huber, *J. Organometal. Chem.*, 54 (1973) 231.
- 5 E.O. Fischer und K. Richter, *Chem. Ber.*, 109 (1976) 1140.