

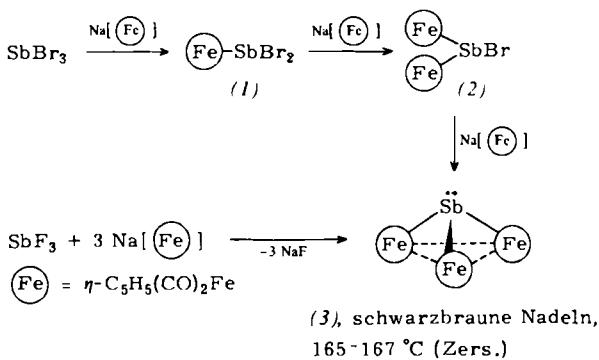
Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einsendung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vordringliche Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Ausdruck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

Tris[dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)ferrio]stiban – eine 5B-Elementbase mit totaler Übergangsmetallsubstitution^[1]

Von Wolfgang Malisch und Peter Panster^[*]

Einfach übergangsmetall-substituierte 5B-Elementderivate vom Typ L_nM-ER_2 ($E=P$, As , Sb) sind entgegen früheren Annahmen^[2] häufig in Substanz existenzfähig^[1, 3] und zeigen in der Reihe Phosphor, Arsen, Antimon abnehmende Tendenz zu Aggregations- und Eliminierungsreaktionen^[1, 4]. Eine Permetallierung erscheint daher vor allem bei den höheren Homologen möglich. Sie konnte bisher in drei Fällen realisiert werden, allerdings nur mit Produkten, bei denen die M_3E -Gruppe in ein spezielles Clustersystem integriert ist^[5].

Durch heterogene Umsetzung von $SbBr_3$ oder SbF_3 mit $Na[Fe(CO)_2(C_5H_5)]$ ist uns jetzt erstmals die Synthese einer permetallierten 5B-Elementbase des üblichen Bindungstyps gelungen:

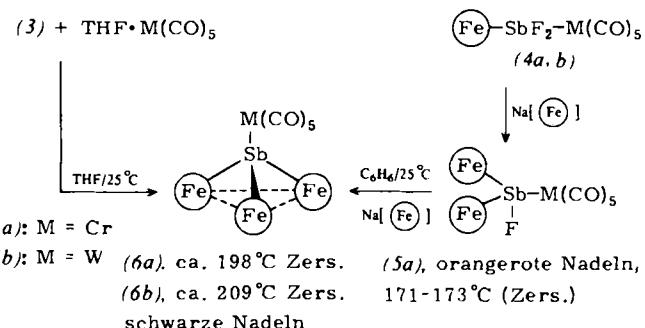


Während bei Verwendung von $SbBr_3$ (in Cyclohexan) auch die mono- und dimetallierte Zwischenstufe isolierbar sind^[6], führt der Halogen/Übergangsmetall-Austausch an SbF_3 (in Benzol) ungeachtet der Stöchiometrie unmittelbar zu (3).

[*] Priv.-Doz. Dr. W. Malisch und Dr. P. Panster
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Nach beiden Verfahren wird das thermisch überraschend stabile permetallierte Stiban stets zusammen mit dem Zweikernkomplex $[\eta-C_5H_5(CO)_2Fe]_2$ erhalten, der sowohl bei der Synthese durch Angriff des Nucleophils $[\eta-C_5H_5(CO)_2Fe]^-$ an einer bereits geknüpften Fe—Sb-Bindung als auch durch nachträglichen Zerfall von (3) entstehen kann. Eine solche Eliminierungstendenz wird vornehmlich in polaren Medien wie Tetrahydrofuran beobachtet, beim Lösen in halogenierten Solventien findet spontane Zersetzung statt.

Die vorgeschlagene Konstitution von (3) wird durch die schrittweise Metallierung von $SbBr_3$ gestützt und durch die Bereitschaft von (3), sich unter Erhaltung seines Bindungsgerüsts koordinativ an ein Komplexfragment zu addieren:



Wegen seiner Solvolyseempfindlichkeit ergibt diese Reaktion von (3) trotz milder Bedingungen nur mäßige Ausbeuten (35 und 32%) an (6a) bzw. (6b), so daß die „Übergangsmetallierung“ der durch SbF_2 verbrückten Zweikernkomplexe^[7] (4a) und (4b) zum Aufbau von (6) vorteilhafter ist. Auch am Brücken-Sb-Atom verläuft der Fluorid/Metallat-Ersatz extrem rasch, doch ist im Gegensatz zur Metallierung von SbF_3 auch die gezielte Darstellung von Zwischenstufen, z. B. (5a), möglich.

(6a) und (6b) sind Beispiele eines Verbindungstyps, bei dem alle Valenzelektronen des 5B-Elementatoms für Bindungen zu Übergangsmetallatomen benutzt werden. Beide Komplexe zersetzen sich beim Schmelzen unter $M(CO)_6$ -Entwicklung, der Abbau unter Eliminierung von $[\eta-C_5H_5(CO)_2Fe]_2$ ist nur noch von untergeordneter Bedeutung. Die koordinative Beanspruchung des freien Elektronenpaares bewirkt demnach eine Stabilisierung der Ferriostibaneinheit, fördert aber die Labilität der CO-Liganden in der $Cp(CO)_2Fe$ -Gruppierung.

Aus den IR-Spektren läßt sich für das neuartige Ligandsystem (3) ein hohes σ -Donor/ π -Acceptorverhältnis ableiten [$A^{(2)}(M(CO)_5)$: 2042 cm^{-1} (Cr), 2052 cm^{-1} (W)], dessen Ursache vor allem in den ausgeprägten Elektronendonoreigenschaften der Metallsubstituenten zu suchen ist.

Arbeitsvorschrift:

Tris[dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)ferrio]stiban (3): 0.30 g (1.50 mmol) $Na[Fe(CO)_2(C_5H_5)]$ und 0.78 g (1.40 mmol) (2) werden in 80 ml Cyclohexan vereinigt; das heterogene Reaktionsgemisch wird 55 h bei Raumtemperatur gerührt. Aus der nur kurzzeitig zur Filtration erhitzten Lösung (60–70 °C) kristallisiert beim Abkühlen langsam (3), das nach dreimaligem Waschen mit je 15 ml Petrolether (40 °C) im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute: 0.61 g (66.8%).

Pentacarbonyl{tris[dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)ferrio]stiban}chrom(0) (6a): 0.53 g (1.00 mmol) (4a) läßt man mit 0.40 g (2.00 mmol) $Na[Fe(CO)_2(C_5H_5)]$ in 40 ml Benzol reagieren (2d/25 °C). Die Lösung wird auf 20 ml eingeengt

Tabelle 1. $^1\text{H-NMR}$ - [a] und IR-Daten [b] der Antimon-Übergangsmetallkomplexe (3), (5a), (6a) und (6b) [c].

$\delta_{C,H}$, [ppm]	v _{CO} [cm ⁻¹]									δ_F [ppm] [d]
(3) 4.55 (s)	2017 sst	1985 st	1979 Sch	1971 m	1944 sst					
(5a) 4.50 (s)	2054 m	2021 st	2007 st	1981 st	1965 st	1935 Sch	1926 sst, br			233
(6a) 4.77 (s)	2042 st	2008 sst	1994 sst	1988 Sch	1964 m	1951 m	1914 sst, br			
(6b) 4.73 (s)	2052 st	2010 st	1994 sst	1987 Sch	1964 m	1950 m	1914 sst	1900 Sch		

[a] C₆D₆; Werte rel. TMS int.

[b] 0.1-mm-NaCl-Flüssigkeitsküvetten: (3) C₆H₁₂; (5a), (6a), (6b) THF.

[c] Analytische Daten in Übereinstimmung mit der angegebenen Formel.

[d] THF; Werte zu höherer Feldstärke bezogen auf CFCl_3 , ext.

und in der Siedehitze von unlöslichem befreit. Aus dem Filtrat ist der Vierkernkomplex (*6a*) nach zweimaligem Umkristallisieren (Benzol) rein isolierbar. Ausbeute: 0.47 g (68.3 %).

Eingegangen am 28. Mai,
ergänzt am 1. Juni 1976 [Z 511]

CAS-Registry-Nummern:

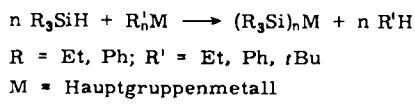
(1): 34822-76-9 , (2): 59090-85-6 , (3): 60260-25-5 ; (4a): 60260-24-4
 (4b): 60260-23-3 / (5a): 60260-22-2 / (6a): 60260-21-1
 (6b): 60270-31-7 / SbBr₃; 7789-61-9 / Na[η-C₅H₅(CO)₂Fe]: 12152-20-4
 SbF₅; 7783-56-4 / THF·Cr(CO)₃: 15038-41-2 / THF·W(CO)₃: 36477-75-5.

- [1] Übergangsmetall-substituierte 5B-Elementssysteme, 13. Mitteilung - Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.
– 12. Mitteilung: *W. Malisch, P. Panster u. R. Alsmann*, Z. Naturforsch., im Druck.
 - [2] *R. G. Hayter*, Inorg. Chem. 2, 1031 (1963).
 - [3] *W. Malisch u. M. Kuhn*, Angew. Chem. 86, 51 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 85 (1974); *W. Malisch u. P. Panster*, J. Organomet. Chem. 99, 421 (1975); Chem. Ber. 108, 700 (1975).
 - [4] Vgl. *W. Malisch u. P. Panster*, VII. Int. Conf. Organomet. Chem., Venedig 1975, Abstr. Pap., S. 174.
 - [5] *A. S. Fousu u. L. F. Dahl*, J. Am. Chem. Soc. 92, 7337 (1970); *A. Vizi-Orosz, V. Galamb, G. Palyi, L. Marko, G. Bor u. G. Natile*, J. Organomet. Chem. 107, 235 (1976); *A. Vizi-Orosz*, ibid. 111, 61 (1976).
 - [6] *P. Panster u. W. Malisch*, Chem. Ber. 109, 692 (1976).
 - [7] *P. Panster u. W. Malisch*, Chem. Ber. 109, 2112 (1976).

Bis(*tri-tert*-butylsilyl)cadmium: Die erste in Substanz isolierte Silylcadmiumverbindung^[**]

Von Lutz Rösch und Hartwig Müller^[*]

Frühere Untersuchungen^[1] zur Synthese von Silylmetallverbindungen nach



haben gezeigt, daß diese „Hydridreaktion“ erst unter wenig schonenden Bedingungen in erwarteter Weise abläuft. Von besonderem Nachteil war bisher, daß viele der so dargestellten Silylmetallverbindungen nicht aus dem Reaktionsgemisch isoliert, sondern nur anhand von Folgereaktionen nachgewiesen werden konnten - z. B. auch die einzige bekannte Organosilylcadmiumverbindung, Bis(triethylsilyl)cadmium^[2].

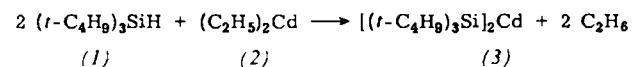
Sollte für den Ablauf der Reaktion tatsächlich eine Hydrid-Übertragung bestimmend sein, so kommt der Polarisierung des Silanwasserstoffs entscheidende Bedeutung zu; Tri-*tert*-bu-

[*] Dr. L. Rösch und Dipl.-Chem. H. Müller
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Wir danken Dr. R. Zeisberg, Institut für Organische Chemie der TU Berlin für die Aufnahme der ^{13}C -NMR-Spektren.

tysilan^[3] (niedrige Si-H-Valenzschwingungsfrequenz bei 2080 cm⁻¹, kleine ¹J(¹H-²⁹Si)-Kopplungskonstante von 179.7 Hz und Chemische Verschiebung von 3.39 ppm rel. TMS) sollte daher ein besonders wirksames Silylierungsreagens sein.

Wir fanden, daß Tri-*tert*-butylsilan (1) mit Diethylcadmium (2) im Molverhältnis 2:1 schon bei 90°C unter Abspaltung von Ethan reagiert:



Im Verlauf der Umsetzung wird das zunächst flüssige Gemisch von (1) und (2) fest, es bilden sich farblose Kristalle. Das durch Umkristallisieren aus Benzol gereinigte Produkt wurde durch spektroskopische Untersuchung sowie Elementaranalyse als Bis(*tri-tert*-butylsilyl)cadmium (3) identifiziert.

Im ^1H -NMR-Spektrum (60 MHz; rel. C_6H_6 int.) von (3) erscheint nur ein Signal bei 1.33 ppm (umgerechnet auf TMS), das erwartungsgemäß keine Kopplungen mit Cadmium (^{111}Cd , $I=1/2$, rel. Häufigkeit 12.86 %; ^{113}Cd , $I=1/2$, 12.34 %) zeigt. Hingegen weist das ^{13}C -NMR-Spektrum (20 MHz; rel. C_6D_6 int.) zwei Signale bei 95.06 und 102.58 ppm auf, die beide von Kopplungssatelliten flankiert sind [$^{2}\text{J}(\text{C}-111/\text{C}-113\text{Cd})=31$ Hz, $^{3}\text{J}(\text{C}-111/\text{C}-113\text{Cd})=11.4$ Hz]. Im IR-Spektrum (Lösung in Nujol, CsI-Platten) beobachtet man keine Si-H-Valenzschwingung.

Arbeitsvorschrift:

Alle Operationen unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit (Schutzgas Ar). Die Ausgangsverbindungen (1) und (2) wurden nach bekannten Verfahren hergestellt^[4]. In einem 25ml-Kolben mit Argonzuleitung und einem Rückflußkühler, der über einen Blasenzähler mit einer Gasbürette verbunden war, wurden 7.5 mmol (1) und 3.75 mmol (2) vereinigt. Beim Erhitzen auf 90°C entwichen innerhalb von 24 h 156 ml Gas (IR: C₂H₆; ca. 86%). Unverbrauchtes (1) ließ sich bei 60°C/2.5·10⁻⁵ mbar abziehen. Das Rohprodukt wurde durch Umkristallisieren aus Benzol gereinigt. Wir erhielten so (3) als leicht gelbliche, bei Zutritt von Luft und Feuchtigkeit grünschwarz werdende Kristalle, Fp ca. 140°C (Zers.).

Eingegangen am 8. Juni 1976 [Z 513]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 18159-55-2 / (2): 592-02-9 / (3): 60349-27-1 / ^{13}C : 14762-74-4.

- [1] N. S. Vyzankin, Organomet. Chem. Rev. A 3, 323 (1968); N. S. Vyzankin, E. N. Gladyshev, S. P. Korneva, G. A. Razuvaeva u. E. A. Arkhangelskaya, Zh. Obshch. Khim. 38, 1803 (1968); R. A. Jackson, Chem. Commun. 1966, 827.
 - [2] N. S. Vyzankin, G. A. Razuvaeva u. V. T. Bychkov, Zh. Obshch. Khim. 35, 395 (1965).
 - [3] M. P. Doyle u. C. T. West, J. Am. Chem. Soc. 97, 3777 (1975).
 - [4] a) M. Weidenbruch u. W. Peter, Angew. Chem. 87, 670 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 642 (1975); b) Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Bd. 13/2a, Thieme-Verlag Stuttgart 1973, S. 868.