

Übergangsmetall-substituierte VB-Elementsysteme, VI<sup>1)</sup>

## Bis(VIA-metall)methylstibine als monofunktionelle Ligandsysteme in Übergangsmetallkomplexen

Wolfgang Malisch\* und Peter Panster

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg,  
D-8700 Würzburg, Am Hubland

Eingegangen am 13. August 1974

Die photochemische bzw. thermische Umsetzung der Metallcarbonyle  $M(\text{CO})_6$  ( $M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ),  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$  und  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  mit den dimetallierten Stibinen  $\text{CH}_3\text{Sb}[\text{M}'(\text{CO})_3\pi\text{-C}_5\text{H}_5]_2$  ( $\text{M}' = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) liefert unter Eliminierung von  $\text{CO}$  bzw.  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  die neutralen, einfach antimonverbrückten Dreikernkomplexe  $(\text{CO})_5\text{M}-\text{Sb}(\text{CH}_3)[\text{M}'\text{L}_4]_2$ ,  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn}-\text{Sb}(\text{CH}_3)[\text{M}'\text{L}_4]_2$  und  $(\text{CO})_4\text{Fe}-\text{Sb}(\text{CH}_3)[\text{M}'\text{L}_4]_2$ . Die neuen Verbindungen werden spektroskopisch charakterisiert.

### Transition Metal Substituted VB Element Systems<sup>1)</sup>

### Bis(VIA metal)methylstibines as Monofunctional Ligands in Transition Metal Complexes

The photochemical or thermal reaction of the metal carbonyls  $M(\text{CO})_6$  ( $M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ),  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ , and  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  with the dimetalated stibines  $\text{CH}_3\text{Sb}[\text{M}'(\text{CO})_3\pi\text{-C}_5\text{H}_5]_2$  ( $\text{M}' = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) proceeds with elimination of  $\text{CO}$  or  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , yielding the neutral single antimony-bridged trinuclear complexes  $(\text{CO})_5\text{M}-\text{Sb}(\text{CH}_3)[\text{M}'\text{L}_4]_2$ ,  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn}-\text{Sb}(\text{CH}_3)[\text{M}'\text{L}_4]_2$ , and  $(\text{CO})_4\text{Fe}-\text{Sb}(\text{CH}_3)[\text{M}'\text{L}_4]_2$ . The new compounds are characterized by means of spectroscopy.

Während die Einführung von Übergangsmetallgruppierungen an Elementen der IV. Gruppe zu einer Übertragung „metallischer“ Ladung auf das Elementatom führen kann<sup>2)</sup>, müssen denselben Einheiten als Bindungspartnern von VB-Elementen offenbar Acceptoreigenschaften zugeschrieben werden. Hinweise hierfür liefern die unvermutet hohe Stabilität von Methylstibino(arsenido)-monometall- und -bimetallverbindungen<sup>1,3,4)</sup> und der spontane Einbau von Metallcarbonylsystemen in Anordnungen dieser Elemente ohne Assistenz einer gleichzeitigen Metall-Metallbindungsbildung<sup>5,6)</sup>.

Die Synthese VB-elementverbrückter Mehrkernkomplexe bediente sich bisher, sieht man von einer Ausnahme ab<sup>7)</sup>, in Ermangelung anderer präparativer Möglichkeiten ausschließlich indirekter Methoden<sup>8)</sup>. Nach der erfolgreichen Darstellung

<sup>1)</sup> V. Mittel.: W. Malisch und P. Panster, Chem. Ber. 108, 700 (1975), vorstehend.

<sup>2)</sup> W. Malisch und M. Kuhn, Chem. Ber. 107, 979 (1974).

<sup>3)</sup> W. Malisch und P. Panster, J. Organomet. Chem. 76, C 7 (1974).

<sup>4)</sup> W. Malisch und M. Kuhn, Angew. Chem. 86, 51 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 13, 84 (1974).

<sup>5)</sup> A. S. Foust, M. S. Foster und L. F. Dahl, J. Amer. Chem. Soc. 91, 5631, 5633 (1969).

<sup>6)</sup> A. S. Foust und L. F. Dahl, J. Amer. Chem. Soc. 92, 7337 (1970).

<sup>7)</sup> R. J. Haines und C. R. Nolte, J. Organomet. Chem. 36, 163 (1972).

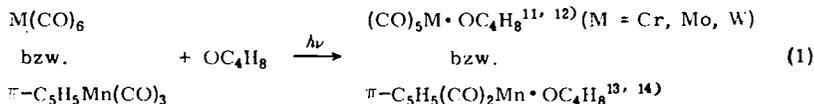
<sup>8)</sup> W. Ehrl und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 106, 2550, 2556, 2563 (1973); s. dort weitere Literatur.

metallierter VB-Elementbasen sind wir dazu übergegangen, diese Spezies durch direkte Substitution an metallischen Zentren einzuführen, ein Verfahren, das sich als äußerst verallgemeinerungsfähig erwiesen hat<sup>3)</sup> und darüber hinaus Auskunft über das Verhalten dieser speziellen Donatoren in Ligandenaustauschprozessen liefert. Für die bisher bekannten Mehrkernkomplexe mit Antimon als Brückenatom lassen sich formal die folgenden Unterscheidungen aufgrund der vom Elementatom zur Bindungsbetätigung mit Metallen herangezogenen Valenzelektronenzahl treffen:  $2 \times 1$  Elektronendonator<sup>1)</sup>,  $3 \times 1$  Elektronendonator<sup>5,9)</sup> und  $1 \times 1 + 2$  Elektronendonator<sup>3)</sup>. Kationische Sb-Metallverbindungen fügen sich bei entsprechender Betrachtungsweise zwanglos in diese Systematik ein<sup>1)</sup>.

Die Koordination von Bis(metall)methylstibinen an Übergangsmetallatome sollte zum einen die Skala möglicher elektronischer Wirkungsweisen des Antimons als Brückenglied erweitern ( $2 \times 1 + 2$  Elektronendonator), zum anderen einen Beitrag zur, gemessen an den Homologen Phosphor und Arsen, weitgehendst vernachlässigten Komplexchemie dieses Elements liefern<sup>10a-k)</sup>.

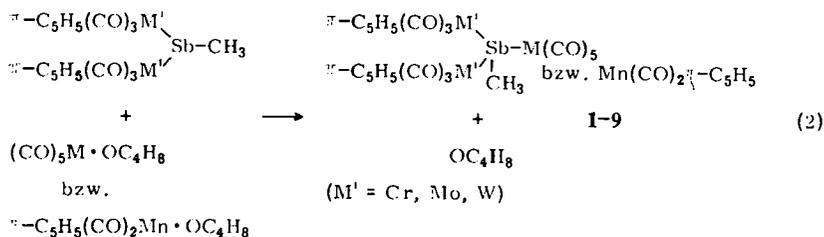
### Präparative Ergebnisse

Wegen der teilweise in Quartärisierungsprozessen angedeuteten Labilität der Antimon-Übergangsmetallstruktureinheit doppelt metallierter Stibine<sup>1)</sup> erschien es angebracht, die Einführung dieser Ligandsysteme an metallischen Zentren von Carbonylkomplexen in zwei getrennten Schritten vorzunehmen: 1) photochemische Kohlenmonoxid-Eliminierung, 2) Ligandenaustausch am aktivierten Komplex. Hierzu wurden nach einem häufig praktizierten Verfahren die Ausgangscarbonyle in Tetrahydrofuran und unter Inertgasatmosphäre zunächst in die entsprechenden Tetrahydrofuran-Metallderivate übergeführt.



Anschließend wurden deren Lösungen mit dem Bis(metall)methylstibin im gleichen Solvens versetzt. Diese Art der Reaktionsführung garantiert bereits bei Raumtemperatur den weitgehenden Ersatz des Ätherliganden und liefert bei verhältnismäßig einfacher Aufarbeitung die ersten Vertreter neutraler, einfach antimonverbrückter Dreikernkomplexe:

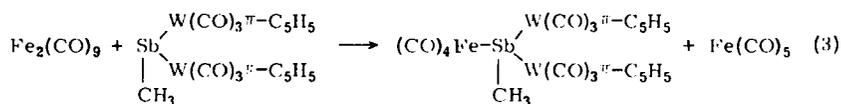
- <sup>9)</sup> Als zweiten Vertreter dieses Typs konnten wir  $\text{Sb}[\text{Fe}(\text{CO})_2\pi\text{-C}_5\text{H}_5]_3$  synthetisieren. Schmp. 165–167°C (Zers.);  $\nu\text{CO}$  (Cyclohexan) 2017, 1985, 1979, 1971, 1944  $\text{cm}^{-1}$ ; Publikation in Vorbereitung.
- <sup>10)</sup> <sup>10a)</sup> T. A. Magee, C. N. Matthews, T. S. Wang und J. H. Wotiz, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 3200 (1961). — <sup>10b)</sup> D. Benlian und M. Bigorgne, Bull. Soc. Chim. France **1963**, 1583. — <sup>10c)</sup> W. Strohmeier, J. F. Guttenberger und H. Hellmann, Z. Naturforsch. **19B**, 353 (1964). — <sup>10d)</sup> C. Barbeau, Can. J. Chem. **45**, 161 (1967). — <sup>10e)</sup> E. O. Fischer, W. Bathelt und J. Müller, Chem. Ber. **104**, 986 (1971). — <sup>10f)</sup> M. Bigorgne, J. Organomet. Chem. **24**, 211 (1970). — <sup>10g)</sup> T. B. Brill, J. Organomet. Chem. **40**, 373 (1972). — <sup>10h)</sup> H. Schumann, H. Breunig und U. Frank, J. Organomet. Chem. **60**, 279 (1973). — <sup>10i)</sup> T. Fukumoto, Y. Matsamura und R. Okawara, J. Organomet. Chem. **37**, 113 (1972). — <sup>10j)</sup> T. Fukumoto, Y. Matsamura und R. Okawara, J. Organomet. Chem. **69**, 437 (1974). — <sup>10k)</sup> T. W. Beall und L. W. Houk, J. Organomet. Chem. **56**, 261 (1973).



Produkt	M	Nr.	Farbe	Schmp. (Zers.)
$\begin{array}{c} \text{Cr}(\text{CO})_3\pi\text{-C}_5\text{H}_5 \\ \text{H}_3\text{C}-\text{Sb}-\text{M}(\text{CO})_5 \\ \text{Cr}(\text{CO})_3\pi\text{-C}_5\text{H}_5 \end{array}$	Cr	1	violettrot	163–165°C
	W	2	violettrot	171–173°C
$\begin{array}{c} \text{W}(\text{CO})_3\pi\text{-C}_5\text{H}_5 \\ \text{H}_3\text{C}-\text{Sb}-\text{M}(\text{CO})_5 \\ \text{W}(\text{CO})_3\pi\text{-C}_5\text{H}_5 \end{array}$	Cr	3	rotorange	191–193°C
	Mo	4	rotorange	187–189°C
$\begin{array}{c} \text{W}(\text{CO})_3\pi\text{-C}_5\text{H}_5 \\ \text{H}_3\text{C}-\text{Sb}-\text{M}(\text{CO})_5 \\ \text{W}(\text{CO})_3\pi\text{-C}_5\text{H}_5 \end{array}$	W	5	ziegelrot	202–204°C
	W	5	ziegelrot	202–204°C
$\begin{array}{c} \text{Mo}(\text{CO})_3\pi\text{-C}_5\text{H}_5 \\ \text{H}_3\text{C}-\text{Sb}-\text{M}(\text{CO})_5 \\ \text{W}(\text{CO})_3\pi\text{-C}_5\text{H}_5 \end{array}$	Cr	6	rot	182–184°C
	W	7	rotorange	200–202°C
$\begin{array}{c} \text{M}'(\text{CO})_3\pi\text{-C}_5\text{H}_5 \\ \text{H}_3\text{C}-\text{Sb}-\text{Mn}(\text{CO})_2\pi\text{-C}_5\text{H}_5 \\ \text{M}'(\text{CO})_3\pi\text{-C}_5\text{H}_5 \end{array}$	M'			
	Cr	8	schwarz	153–155°C
	W	9	schwarz	191–193°C

Beschränkungen für obiges Reaktionsprinzip, das sich durch eine hohe Variationsbreite auszeichnet (es lassen sich basenverbrückte Metallverbindungen des homo- und heteronuclearen Typs sowie isomere Anordnungen, vgl. 4 und 7, synthetisieren) ergeben sich praktisch nur für die Umsetzung mit der Metallstibinbase  $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{Mo}]_2\text{SbCH}_3$ , sind aber in diesem speziellen Fall im kritischen solvolytischen Verhalten dieser Spezies begründet.

Zur Darstellung von Derivaten des Eisenpentacarbonyls empfiehlt sich aus präparativen Gründen, wie bereits in anderen Fällen hervorgehoben<sup>7,15)</sup>, die direkte thermische Substitution an  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ , die sich bereits unter sehr milden Bedingungen durchführen läßt.



10

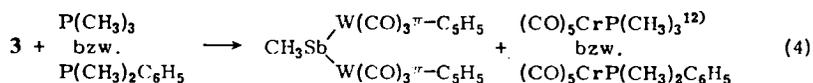
Schmp. 192–194°C (Zers.)  
violettbraun

- 11) W. Strohmeier, Fortschr. Chem. Forsch. **10**, 306 (1968); Angew. Chem. **76**, 873 (1964); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **3**, 730 (1964).  
 12) W. Strohmeier und F. J. Müller, Chem. Ber. **102**, 3608 (1969).  
 13) W. Strohmeier, C. Barbeau und D. v. Hobe, Chem. Ber. **96**, 3254 (1963).  
 14) E. O. Fischer und M. Herberhold, Essays in Coordination Chemistry, Exper. Suppl. IX, S. 259, Birkhäuser Verlag, Basel 1964.  
 15) A. H. Cowley und K. E. Hill, Inorg. Chem. **12**, 1446 (1973).

Die in Form feiner, verfilzter Nadeln anfallenden Verbindungen **1–10** verhalten sich ihrem homöopolaren Charakter zufolge gegenüber Wasser indifferent und lassen sich auch an der Luft längere Zeit unverändert aufbewahren. Die metallische Koordination führt demzufolge ebenso zu einer Stabilitätssteigerung des Bindungssystems  $M-Sb-M$  wie der hiermit durchaus vergleichbare Vorgang der Quartärisierung<sup>1)</sup>. Diese Tatsache spiegelt sich auch im hohen Schmelzpunkt der Produkte wieder, bei dem stets Rückbildung größerer Mengen des Ausgangs-carbonyls auftritt. Auch präparative Ansätze erbrachten noch keine konkreten Anhaltspunkte über das Schicksal des Stibinliganden.

Die Farbe der Dreikernkomplexe wird sowohl im festen (vgl. vorstehend) als auch im gelösten Zustand  $[M(CO)_5]$  rot,  $\pi-C_5H_5(CO)_2Mn$  grün,  $Fe(CO)_4$  violett] von der Natur der zentralen Metalleinheit bestimmt. Demgegenüber ist ihr Löslichkeitsverhalten kaum differenziert und nimmt generell in der Reihe THF,  $CHCl_3$  (langsame Zersetzung), Benzol, Cyclohexan rasch ab.

Entsprechend Schema (2) und früheren Untersuchungen<sup>3)</sup> sind die Metallstibine in der Lage, schwache n-Donatoren ohne Acceptoreigenschaften zu substituieren. „Bessere“ Liganden, z. B. Phosphine, heben, wie NMR-spektroskopisch nachgewiesen, innerhalb kurzer Zeit (25°C, 3 h) die Sb-Koordination auf.



Die Verdrängung läßt sich allerdings ohne einen gleichzeitigen Abbau des vermutlich freien Ligandensystems in der für Si-VIA-Metallkomplexe typischen Weise<sup>16)</sup> nicht realisieren.

### Spektroskopische Daten

Tab. 1 enthält die <sup>1</sup>H-NMR- und IR-Daten aller Sb-verbrückter Dreikernverbindungen. Gemäß einem Vergleich ihrer NMR-Verschiebungen mit denen der freien Liganden<sup>1)</sup> bzw. der Ausgangskomplexe<sup>17)</sup> indizieren nur die antimonständigen Methylsignale einen Metallstibin  $\rightarrow$  Übergangsmetall-Ladungstransport. Dieser Übertragungsmechanismus schlägt sich auch in den Carbonylvalenzschwingungswerten von **1–10** nieder, obwohl eine Trennung in Absorptionen der Ligandmetallgruppierung und solche der zentralen Metalleinheit aufgrund der Komplexität der Spektren mit einer großen Unsicherheit behaftet ist. Die einwandfrei identifizierbaren Banden,  $A_1^{(2)}$  als kurzwelligste Absorption bei den  $M(CO)_5$ ,  $B_1$  als langwelligste bei den  $\pi-C_5H_5(CO)_2Mn$ -Derivaten, charakterisieren, verglichen mit bekannten Stibin-komplexen des gleichen Typs<sup>10a-c,g,h,k)</sup>, die Bis(metall)methylstibine als Liganden mit einem hohen  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Acceptorverhältnis. Die angedeuteten Schwierigkeiten erlauben auch keine Aussagen über eventuelle Rotationsbehinderungen an der VB-Element-Zentralmetallbindung (eine hieraus resultierende Isomerie sollte jedoch weit mehr Banden produzieren, nimmt man nicht von vorneherein eine häufige Überlagerung an)<sup>8)</sup> und die geometrischen Verhältnisse. Wahrscheinlich bewirkt auch hier der hohe Raumbedarf der Organometalleinheiten eine ähnlich stark verzerrte tetraedrische An-

<sup>16)</sup> W. Malisch, unveröffentlicht.

<sup>17)</sup> <sup>1</sup>H-NMR ( $CDCl_3$ ) von  $\pi-C_5H_5Mn(CO)_3$ :  $\delta_{C_5H_5} = 287$  Hz.

Tab. 1. <sup>1</sup>H-NMR- und IR-Spektren der Komplexe 1–10

Nr.	$\delta_{\text{C}_5\text{H}_5^{\text{a}}}$ [Hz]	$\delta_{\text{CH}_3^{\text{a}}}$ (s, 3H) [Hz]	$\nu_{\text{CO}^{\text{b}}}$ [cm <sup>-1</sup> ]										
1	308 (10H)	137	2051 (m)	2005 (st)	1990 (sst)	1972 (s)	1954 (Sch)	1943 (sst)	1929 (sst)				
2	309 (10H)	146	2061	2007	1990	1973	1952	1942	1928				1917 (Sch)
3	341 (10H)	131	2048	2009	1998	1966	1949	1935	1921				
4	339 (10H)	130	2059	2012	1995	1970 (Sch)	1951 (sst)	1946	1930				1913 (st)
5	341 (10H)	138	2060	2012	1997	1969	1951	1937	1923				1909 (sst)
6	336 (5H, Mo) 342 (5H, W)	130	2048	2011	1998	1964	1951 (Sch)	1937	1922				
7	333 (5H, Mo) 339 (5H, W)	135	2059	2013	1998	1965	1947	1935	1923				1912 (Sch)
8	308 (10H, Cr) 284 (5H, Mn)	139	2003 (sst)	1976 (sst)	1929	1910 (m)	1901	1859 (m)					
9	339 (10H, W) 276 (5H, Mn)	130	2012 (sst)	1987 (st)	1957 (s)	1926 (sst, br)	1905 (st)	1849 (m)					
10	345 (10H)	137	2034 (m)	2010 (sst)	2002 (Sch)	1954 (Sch)	1948 (Sch)	1938 (Sch)	1929 (sst, br)	1915 (Sch)			

<sup>a</sup>) Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>; 60 MHz. Alle Signale treten bei niederen Feldstärken, bezogen auf den Standard int. TMS auf und besitzen die Multiplizität 1. In Klammern relative Intensitäten.

<sup>b</sup>) In THF, 0,1-mm-NaCl-Flüssigkeitsküvetten (unkomp.); Polystyrol-Eichung (1601,4 cm<sup>-1</sup>); (sst = sehr stark; st = stark, m = mittel, s = schwach, Sch = Schulter, br = breit). Für Frequenzen ohne Intensitätsangabe gilt das voranstehende Symbol.

Tab. 2. Massenspektren der Komplexe 3 und 9 bei 70 eV <sup>a)</sup>  
 (Cp = Cyclopentadienyl)

3 (T = 100°C)		
Fragment	Masse	rel. Int.
Cp <sub>2</sub> (CO) <sub>11</sub> W <sub>2</sub> CrSbCH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	994	0.4
Cp <sub>2</sub> (CO) <sub>10</sub> W <sub>2</sub> CrSbCH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	966	0.3
Cp <sub>2</sub> (CO) <sub>9</sub> W <sub>2</sub> CrSbCH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	938	0.3
Cp <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> W <sub>2</sub> CrSbCH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	910	0.8
Cp <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> W <sub>2</sub> CrSb <sup>+</sup>	895	0.8
Cp <sub>2</sub> (CO) <sub>7</sub> W <sub>2</sub> CrSbCH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	882	0.8
Cp <sub>2</sub> (CO) <sub>7</sub> W <sub>2</sub> CrSb <sup>+</sup>	867	0.4
Cp <sub>2</sub> (CO) <sub>6</sub> W <sub>2</sub> CrSbCH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	854	3
Cp <sub>2</sub> (CO) <sub>6</sub> W <sub>2</sub> CrSb <sup>+</sup>	839	0.4
Cp <sub>2</sub> (CO) <sub>5</sub> W <sub>2</sub> CrSbCH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	826	0.5
Cp <sub>2</sub> (CO) <sub>5</sub> W <sub>2</sub> CrSb <sup>+</sup>	811	0.4
Cp <sub>2</sub> (CO) <sub>4</sub> W <sub>2</sub> CrSbCH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	798	3
Cp <sub>2</sub> (CO) <sub>4</sub> W <sub>2</sub> CrSb <sup>+</sup>	783	3
Cp <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> W <sub>2</sub> CrSbCH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	770	4
Cp <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> W <sub>2</sub> CrSb <sup>+</sup>	755	2
Cp <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub> W <sub>2</sub> CrSbCH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	742	5
Cp <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub> W <sub>2</sub> CrSb <sup>+</sup>	727	5
Cp <sub>2</sub> (CO)W <sub>2</sub> CrSbCH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	714	8
Cp <sub>2</sub> (CO)W <sub>2</sub> CrSb <sup>+</sup>	699	4
Cp <sub>2</sub> W <sub>2</sub> CrSbCH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	686	8
Cp <sub>2</sub> W <sub>2</sub> CrSb <sup>+</sup>	671	5
CpW <sup>+</sup>	249	100

9 (T = 140°C)		
Fragment	Masse	rel. Int.
Cp <sub>3</sub> (CO) <sub>8</sub> W <sub>2</sub> MnSbCH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	978	0.3
Cp <sub>3</sub> (CO) <sub>6</sub> W <sub>2</sub> MnSbCH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	922	0.2
Cp <sub>3</sub> (CO) <sub>5</sub> W <sub>2</sub> MnSbCH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	894	0.3
Cp <sub>3</sub> (CO) <sub>4</sub> W <sub>2</sub> MnSbCH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	866	0.2
Cp <sub>3</sub> (CO) <sub>4</sub> W <sub>2</sub> MnSb <sup>+</sup>	851	2
Cp <sub>3</sub> (CO) <sub>3</sub> W <sub>2</sub> MnSbCH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	838	0.1
Cp <sub>3</sub> (CO) <sub>3</sub> W <sub>2</sub> MnSb <sup>+</sup>	823	0.1
Cp <sub>3</sub> (CO) <sub>2</sub> W <sub>2</sub> MnSbCH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	810	0.1
Cp <sub>3</sub> (CO) <sub>2</sub> W <sub>2</sub> MnSb <sup>+</sup>	795	0.2
Cp <sub>3</sub> (CO)W <sub>2</sub> MnSbCH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	782	0.1
Cp <sub>3</sub> (CO)W <sub>2</sub> MnSb <sup>+</sup>	767	0.2
Cp <sub>3</sub> W <sub>2</sub> MnSbCH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	754	0.2
Cp <sub>3</sub> W <sub>2</sub> MnSb <sup>+</sup>	739	0.3
CpW <sup>+</sup>	249	100

<sup>a)</sup> Massenzahlen bezogen auf folgende Isotopen: <sup>52</sup>Cr, <sup>55</sup>Mn, <sup>121</sup>Sb, <sup>184</sup>W.

ordnung am Sb-Atom, wie sie in dem kationischen Homologen  $\text{ClSb}[\text{Fe}(\text{CO})_2\pi\text{-C}_5\text{H}_5]_3^+$  vorgefunden wurde<sup>18)</sup>. Die Massenspektren zeigen in allen Fällen den Molekül-Peak mit geringer Intensität, eine direkte Folge der hohen Mol.-Massen und der damit verbundenen niedrigen Flüchtigkeit der Komplexe. Die zur Aufnahme erforderlichen Bedingungen induzieren bereits die Dissoziation der koordinativen Bindung. Ionen, die eindeutig dem freien Stibinliganden zuzuordnen sind, komplizieren die Auswertung und sind in Tab. 2 nicht berücksichtigt. Bei fortlaufender CO-Eliminierung bleibt das Antimon-Metallzentrum in seiner Gesamtheit relativ lange bestehen. Die Abspaltung einzelner Metallgruppen ist wohl eher das Ergebnis von Fragmentierungsprozessen am freien Bis(metall)methylstibin.

Wir danken den Herren Prof. Dr. H. Schmidbauer und Prof. Dr. M. Schmidt für die Unterstützung dieser Arbeit. Herrn Dipl.-Chem. N. Pelz sind wir für die Aufnahme der Massenspektren zu großem Dank verpflichtet.

### Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter einer Atmosphäre von getrocknetem und nachgereinigtem Stickstoff durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren mit Stickstoff gesättigt und zur Trocknung über  $\text{LiAlH}_4$  destilliert. Zur Aufnahme der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren diente ein Varian A 60, der IR-Spektren ein Gitterspektrometer 457 der Fa. Perkin-Elmer, der Massenspektren ein Varian MAT SM-1BH. Die analytischen Bestimmungen (C, H) wurden von Frau E. Ullrich im Mikrolaboratorium des hiesigen Instituts durchgeführt. Die Schmelzpunkte wurden in geschlossenen Kapillaren am Cu-Block bestimmt und sind unkorrigiert. Die als Komplexliganden eingesetzten Bis(metall)methylstibine sind vorstehend beschrieben<sup>1)</sup>.

Tab. 3. Ansätze und Ausbeuten bei der Darstellung der Komplexe 1–9

Metallcarbonyl- verbindung		Ligand			Reaktionsprodukt <sup>a)</sup>		
mg	mmol	M'	$\text{CH}_3\text{Sb}[\text{M}'(\text{CO})_3\pi\text{-C}_5\text{H}_5]_2$ mg	mmol	Nr.	mg	%
$\text{Cr}(\text{CO})_6$ 520	2.36	Cr	550	1.02	1	410	55.0
$\text{W}(\text{CO})_6$ 450	1.28	Cr	270	0.50	2	230	53.3
$\text{Cr}(\text{CO})_6$ 530	2.41	W	1030	1.28	3	740	58.1
$\text{Mo}(\text{CO})_6$ 560	2.12	W	700	0.87	4	520	57.5
$\text{W}(\text{CO})_6$ 710	2.02	W	940	1.17	5	700	53.2
$\text{Cr}(\text{CO})_6$ 490	2.23	Mo, W	730	1.02	6	470	50.8
$\text{W}(\text{CO})_6$ 590	1.68	Mo, W	470	0.66	7	340	49.6
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ 340	1.67	Cr	490	0.91	8	290	44.6
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ 360	1.76	W	720	0.90	9	410	46.6

a) Ausbeuten bezogen auf eingesetzte Stibinbase.

18) *Trinh-Toan* und *L. F. Dahl*, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 2654 (1971).

## Darstellung der Dreikernkomplexe 1–9

*Allgemeine Arbeitsvorschrift:* Eine Lösung des Metallcarbonylkomplexes in ca. 70 ml THF wird zunächst unter magnetischem Rühren bei Raumtemp.  $[M(CO)_6]$  bzw. Eiskühlung  $[\pi-C_5H_5Mn(CO)_3]$  mit UV-Licht (Quarzlampe Q 150 Hanau) bestrahlt. Der Eliminierungsvorgang wird an Hand des freigesetzten Kohlenmonoxids verfolgt. Nach Abspaltung der berechneten Menge wird die gelöste THF-Metallcarbonyl-Verbindung mit einer Lösung des Stibinliganden in THF vereinigt. Es wird etwa 2 Tage bei Raumtemp. gerührt. Nach vollständiger Umsetzung werden die unlöslichen Bestandteile abgefrittet und das Filtrat i. Vak. bis zur Trockne eingeeengt. Überschüss. Metallcarbonyl wird durch Sublimation i. Hochvak. entfernt und der dunkle Rückstand heiß mit Cyclohexan/Benzol (5:1) extrahiert. Beim Abkühlen auf Raumtemp. kristallisieren die stibinsubstituierten Komplexe aus und werden nach Trennung vom Lösungsmittel i. Vak. getrocknet. Bei Bedarf wird noch ein weiteres Mal aus Cyclohexan/Benzol umkristallisiert. Ansätze und Ausbeuten s. Tab. 3.

Tab. 4. Analysenwerte der Dreikernkomplexe 1–10

Komplex	Summenformel (Mol.-Masse) <sup>a)</sup>		Analyse	
	Ber.	Gef.	C	H
1 Pentacarbonyl{methylbis[tricar-bonyl( $\pi$ -cyclopentadienyl)-chromio]antimonio}chrom(0)	C <sub>22</sub> H <sub>13</sub> Cr <sub>3</sub> O <sub>11</sub> Sb 731.1	730	Ber. 36.14 Gef. 36.00	1.79 1.85
2 Pentacarbonyl{...}wolfram(0)	C <sub>22</sub> H <sub>13</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>11</sub> SbW 862.9	862	Ber. 30.62 Gef. 30.30	1.52 1.62
3 Pentacarbonyl{methylbis[tricar-bonyl( $\pi$ -cyclopentadienyl)-wolframio]antimonio}chrom(0)	C <sub>22</sub> H <sub>13</sub> CrO <sub>11</sub> SbW <sub>2</sub> 994.8	994	Ber. 26.56 Gef. 26.82	1.32 1.27
4 Pentacarbonyl{...}molybdän(0)	C <sub>22</sub> H <sub>13</sub> MoO <sub>11</sub> SbW <sub>2</sub> 1038.7	1040	Ber. 25.44 Gef. 25.76	1.26 1.41
5 Pentacarbonyl{...}wolfram(0)	C <sub>22</sub> H <sub>13</sub> O <sub>11</sub> SbW <sub>3</sub> 1126.6	1126	Ber. 23.45 Gef. 23.76	1.16 1.28
6 Pentacarbonyl{methyl[tricar-bonyl( $\pi$ -cyclopentadienyl)-molybdänio][tricarbonyl( $\pi$ -cyclo-pentadienyl)wolframio]antimonio}chrom(0)	C <sub>22</sub> H <sub>13</sub> CrMoO <sub>11</sub> SbW 906.9	908	Ber. 29.14 Gef. 28.92	1.45 1.51
7 Pentacarbonyl{...}wolfram(0)	C <sub>22</sub> H <sub>13</sub> MoO <sub>11</sub> SbW <sub>2</sub> 1038.7	1040	Ber. 25.44 Gef. 25.63	1.26 1.19
8 Dicarbonyl( $\pi$ -cyclopentadienyl)-{methylbis[tricarbonyl( $\pi$ -cyclo-pentadienyl)chromio]antimonio}-mangan(I)	C <sub>24</sub> H <sub>18</sub> Cr <sub>2</sub> MnO <sub>8</sub> Sb 715.1	714	Ber. 40.31 Gef. 40.51	2.57 2.63
9 Dicarbonyl( $\pi$ -cyclopentadienyl)-{methylbis[tricarbonyl( $\pi$ -cyclo-pentadienyl)wolframio]antimonio}-mangan(I)	C <sub>24</sub> H <sub>18</sub> MnO <sub>8</sub> SbW <sub>2</sub> 978.8	978	Ber. 29.45 Gef. 29.71	1.85 1.95
10 Tetracarbonyl{methylbis[tricar-bonyl( $\pi$ -cyclopentadienyl)-wolframio]antimonio}eisen(0)	C <sub>21</sub> H <sub>13</sub> FeO <sub>10</sub> SbW <sub>2</sub> 970.6	970	Ber. 25.99 Gef. 26.26	1.35 1.41

<sup>a)</sup> Massenspektroskopisch bestimmt.

*Darstellung von 10:* Eine Lösung von 271 mg (0.74 mmol) Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> in THF wird mit der äquimolaren Menge  $[\pi-C_5H_5(CO)_3W]_2SbCH_3$  (597 mg, 0.74 mmol) 2 Tage bei 25°C gerührt. Anschließend wird das Solvens zusammen mit entstandenem Fe(CO)<sub>5</sub> i. Vak. abgezogen und der feste Rückstand mit Cyclohexan/Benzol (5:1) in der Hitze extrahiert. Das beim Erkalten auskristallisierende Substitutionsprodukt wird abfiltriert und i. Vak. getrocknet. Ausb. 350 mg (49%).

[326/74]