

Diphenylantimonalkoxide und -thiolate als Liganden in Metallcarbonylkomplexen des Chroms und Molybdäns; Kristallstruktur von Tris[diphenyl(phenylthiolato)stiban]-molybdäntricarbonyl

M. WIEBER*, H. HÖHL und CH. BURSCHKA

Würzburg, Institut für Anorganische Chemie der Universität

Inhaltsübersicht. Diorganoantimonverbindungen R_2SbX ($R = C_6H_5$, $X = S$ -Organyl, O-Organyl) reagieren mit Cycloheptatrienylmolybdäntricarbonyl zu Produkten des Typs $[R_2SbX]_3Mo(CO)_3$. Die analogen Komplexe des Chroms können durch Reaktion von Tris(acetonitril)chromtricarbonyl mit den Antimon-Liganden dargestellt werden. (1,5-Cyclooctadien)molybdäntetracarbonyl reagiert unter Substitution mit Diorganoantimonderivaten R_2SbX ($R = C_6H_5$, $X = S$ -Organyl) zu den Verbindungen $[R_2SbX]_2Mo(CO)_4$. Synthese und Eigenschaften der Stiban-Komplexe sowie die Kristallstruktur der Verbindung $[(C_6H_5)_2SbSC_6H_5]_3Mo(CO)_3$ werden beschrieben.

Diphenylantimony Alkoxides and Thiolates as Ligands in Carbonyl Complexes of Chromium and Molybdenum; Crystal Structure of Tris[diphenyl(phenylthiolato)stibane] Molybdenum Tricarbonyl

Abstract. Diorganoantimony compounds R_2SbX ($R = C_6H_5$, $X = S$ -organyl, O-organyl) react with cycloheptatrienemolybdenum tricarbonyl to yield products of the type $[R_2SbX]_3Mo(CO)_3$. Analogous complexes of chromium are prepared by reaction of tris(acetonitrile)chromium tricarbonyl with the stibane ligands. Tetracarbonyl-1,5-cyclooctadienemolybdenum undergoes substitution reaction with diorganoantimony compounds R_2SbX ($R = C_6H_5$, $X = S$ -organyl) to give $[R_2SbX]_2Mo(CO)_4$. Synthesis and properties of the stibane complexes as well as an X-ray determination of $[(C_6H_5)_2SbSC_6H_5]_3Mo(CO)_3$ are described.

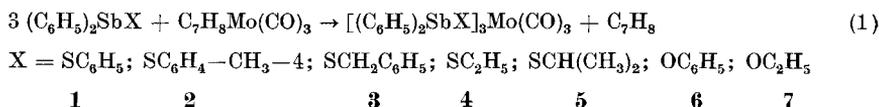
Einleitung

Koordinationsverbindungen mit Diorganoantimon-Liganden des Typs R_2SbX sind bisher nur wenige bekannt [1, 2]. Die Pentacarbonylmetall-Komplexe $(CO)_5Mo[Et_2SbCl]$ [3] und $(CO)_5Cr[Me_2SbBr]$ [4] stellen Vertreter dieser Verbindungsklasse dar. Das Koordinationsverhalten von Diorganoantimonsubstraten R_2SbX mit zwei konkurrierenden Donorzentren (Antimon/Schwefel: $X = S$ -Organyl oder O-Organyl) war deshalb von besonderem Interesse.

Als Übergangsmetall-Ligandfragmente wurden Derivate des Molybdäns und Chroms eingesetzt. Die Röntgenstrukturanalyse der Verbindung $[(C_6H_5)_2SbSC_6H_5]_3Mo(CO)_3$ gibt Aufschluß über die koordinierenden Ligandatome.

Tricarbonylkomplexe des Molybdäns mit Diorganostiban-Liganden Synthese, Ergebnisse und Diskussion

Die Cycloheptatrienylmolybdäntricarbonyl-Verbindung $C_7H_8Mo(CO)_3$ erweist sich, wie schon seit langem bekannt, als wertvolle Vorstufe von Koordinationsverbindungen des Typs $L_3Mo(CO)_3$: Der Triphenylstiban-Komplex $[(C_6H_5)_3Sb]_3Mo(CO)_3$ wurde von ABEL, BENNETT und WILKINSON [5] durch Reaktion von Cycloheptatrienylmolybdäntricarbonyl mit Triphenylstiban in siedendem Benzol synthetisiert. Wählt man als einzähnige Donorliganden L Diorganostibonverbindungen des Typs $(C_6H_5)_2SbX$, so lassen sich gemäß der folgenden Gl. (1) die Verbindungen 1–7 darstellen:



Die Umsetzungen werden in Methylenchlorid bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Produkte 1–7 können in kristalliner Form von hellgelber bis gelber Farbe in mäßiger Ausbeute erhalten werden. In Methylenchlorid und Aceton sind sie gut löslich, unlöslich dagegen in Petrolether. Während die schwefelhaltigen Komplexe nur mäßig hydrolyse- und oxidationsempfindlich sind, zersetzen sich die sauerstoff-analogen Derivate rasch an Luft. Die Verbindungen 1–5 weisen einen unangenehmen Geruch auf.

IR-Spektren. Die IR-Spektren im Carbonylschwingungsbereich sprechen für eine faciale Anordnung der drei Stiban-Liganden in den oktaedrischen Komplexen: Sie weisen jeweils zwei intensitätsstarke CO-Banden auf (s. Tab. 1).

Tabelle 1 CO-Absorptionen der Verbindungen $[(C_6H_5)_2SbX]_3Mo(CO)_3$

Verbindung	IR-Daten (CH_2Cl_2): ν_{CO} [cm^{-1}]
$X = SC_6H_5$ 1	1964 vs; 1885 vs ^{a)}
$X = SC_6H_4-CH_3-4$ 2	1963 vs; 1882 vs
$X = SCH_2C_6H_5$ 3	1962 vs; 1882 vs
$X = SC_2H_5$ 4	1963 vs; 1883 vs
$X = SCH(CH_3)_2$ 5	1958 vs; 1874 vs
$X = OC_6H_5$ 6	1965 vs; 1883 vs
$X = OC_2H_5$ 7	1969 vs; 1889 vs

^{a)} vs = sehr stark

Die Frequenzen der CO-Schwingungen weichen trotz Variation des Organorestes bzw. der Gruppe X am Antimonatom mit Ausnahme des Isopropylthiolat-Derivates 5 nur wenig voneinander ab.

¹H-NMR-Spektren. Die ¹H-NMR-Spektren weisen die Signale in der erwarteten Multiplizität auf. Bei einem Vergleich der chemischen Verschiebungen mit denen der nicht koordinierten Antimonverbindungen stellt man fest, daß die Signale sowohl für die X-Alkyl- als auch für die X-Aryl-Protonen signifikant nach höherem Feld verschoben sind.

Der Vergleich der Spektren der entsprechenden unkoordinierten Stibane mit den Verbindungen 4 bzw. 7 (s. Tab. 2) zeigt, daß der Betrag der Hochfeldverschiebung der Signale gegenüber den freien Liganden für das schwefelhaltige Derivat 4 um etwa 0,1 ppm größer ist als für das Produkt 7, was in

der höheren Elektronegativität des Sauerstoffs sowie an der fehlenden Fähigkeit zur d_{π} -Bindungsbildung begründet ist. Die Elektronegativitätsdifferenz zwischen dem Sauerstoff- und dem Schwefelatom findet auch in der Lage des Quartetts der Methylenprotonen seinen Ausdruck.

Tabelle 2 $^1\text{H-NMR}$ -Datenvergleich (CH_2Cl_2 -Lösung) der $(\text{CO})_3\text{MoL}_3$ -Derivate

Verbindung	δ [ppm]	Zuordnung	Δ ppm im Vergleich zum freien Liganden
$\text{L} = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SbSC}_2\text{H}_5$	0,85 t	$\text{C}-\text{CH}_3$	0,36
4	2,33 q	$\text{S}-\text{CH}_2-\text{C}$	0,43
	7,18 bis 7,75 m	C_6H_5	0,24 ^{a)}
$\text{L} = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SbOC}_2\text{H}_5$	0,85 t	$\text{C}-\text{CH}_3$	0,26
7	3,56 q	$\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}$	0,34
	7,13 bis 7,83 m	C_6H_5	0,10 ^{a)}

^{a)} bezüglich der arithmetischen Mittel der Multipletts

Abkürzungen: t = Triplett, q = Quartett, m = Multiplett

Strukturaufklärung mit Röntgenbeugung

Die Diphenyl(organothiolato)- und -(alkoxy)stibane stellen Liganden dar, die sowohl im Antimon als auch im Schwefel bzw. im Sauerstoff nucleophile Zentren zur Koordination an das Übergangsmetall besitzen. Die Frage nach dem koordinierenden Atom ist daher von entscheidender Bedeutung und kann durch die Röntgenstrukturanalyse der Verbindung $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SbSC}_6\text{H}_5]_3\text{Mo}(\text{CO})_3$, **1**, beantwortet werden.

Für Diffraktometermessungen geeignete, gelbe Einkristalle von **1** konnten aus einer konzentrierten Methylenchloridlösung durch langsames Eindiffundieren von n-Pentan bei etwa 5°C erhalten werden. Orientierungsaufnahmen um die kristallographischen Achsen und eine kleinste Quadrate-Rechnung mit 21 zentrierten Reflexen eines Einkristallbruchstückes (Maße: $0,3 \times 0,4 \times 0,5$ mm) im Bereich von $2\theta = 25-26^\circ$ ergeben eine trikline Elementarzelle mit

$$a = 14,743(4) \text{ \AA}, \quad b = 17,194(4) \text{ \AA}, \quad c = 21,959(7) \text{ \AA}, \\ \alpha = 90,06(2)^\circ, \quad \beta = 93,22(2)^\circ, \quad \gamma = 89,31(2)^\circ \quad \text{und} \quad V = 5557(3) \text{ \AA}^3,$$

die Platz für vier Moleküle bietet ($Z = 4$, $\rho_{\text{calc.}} = 1,6 \text{ mg/mm}^3$).

Im Bereich von $2\theta = 4-38^\circ$ wurde die Hälfte der Reflexionssphäre vermessen (Syntex-P2₁-Diffraktometer, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$, Graphit-Monochromator, ω -Abtastung $\Delta\omega = 0,9^\circ$).

Von den 9465 ausgewerteten Intensitäten waren 8969 symmetrieunabhängig und 8737 als beobachtet klassifiziert [$F_o > 2\sigma(F_o)$]. Auf der Grundlage der ψ -Abtastungen von neun Reflexen wurde eine empirische Absorptionskorrektur vorgenommen ($\mu_{\text{Mo}} = 1,8 \text{ mm}^{-1}$), wobei der Korrekturfaktor zwischen 1,4 und 1,0 variierte. Die Lösung der Struktur gelang über direkte Methoden (Programm SHELXS-86) in der Raumgruppe P-1 Nr. 2.

Die Phenylreste inklusive der Wasserstoffatome wurden als idealisierte Sechsringe behandelt (C-H-Abstand: 1,08 Å). Die Verfeinerung des Strukturmodells über mehrere least-squares-Zyklen (Programm SHELX 76) mit 373 Parametern (227 Atome) und 8737 Reflexen (Einheitsgewichte) führen zu einem R-Wert von $R = 0,049$ ($R_w = 0,049$). Die Maxima einer abschließenden Differenz-fouriersynthese lagen bei $<1,57 e/\text{\AA}^3$. Für Rechnungen wurden analytisch approximiert Atomfaktoren für ungeladene Atome verwendet unter Berücksichtigung anomaler Dispersion. Die resultierenden Atomkoordinaten sind in Tab. 3 aufgeführt.

Tabelle 3 Atomkoordinaten des Moleküls A in der Kristallstruktur

Atom	x/a	y/b	z/c	Atom	x/a	y/b	z/c
Mo	1,04949(6)	-0,26339(5)	0,33272(4)	C 22	0,99264(41)	-0,53249(46)	0,11827(36)
Sb 1	1,32905(5)	-0,26718(4)	0,44868(3)	C 23	0,93700(41)	-0,48188(46)	0,14953(36)
Sb 2	1,10125(5)	-0,41435(4)	0,31182(4)	C 24	0,96932(41)	-0,44809(46)	0,20418(36)
Sb 3	0,88213(5)	-0,30495(4)	0,37067(3)	C 25	1,04046(46)	-0,59399(51)	0,33085(38)
S 1	1,13585(22)	-0,38887(19)	0,50490(15)	C 26	1,11482(46)	-0,64026(51)	0,31684(38)
S 2	1,05180(24)	-0,51429(21)	0,38076(16)	C 27	1,10362(46)	-0,70103(51)	0,27305(38)
S 3	0,87551(22)	-0,38626(19)	0,46074(15)	C 28	1,01806(46)	-0,71552(51)	0,24277(38)
O 1	0,96759(58)	-0,24446(49)	0,20031(41)	C 29	0,94370(46)	-0,66924(51)	0,26128(38)
O 2	1,22677(65)	-0,20665(53)	0,27814(42)	C 30	0,95490(46)	-0,60848(51)	0,30307(38)
O 3	1,00169(65)	-0,08776(59)	0,34913(44)	C 31	1,24276(64)	-0,44097(52)	0,31184(36)
C 55	0,99776(76)	-0,25414(64)	0,25121(54)	C 32	1,28540(64)	-0,48468(52)	0,35892(36)
C 56	1,16022(82)	-0,23055(68)	0,30106(53)	C 33	1,37847(64)	-0,50031(52)	0,35902(36)
C 57	1,01950(78)	-0,15556(71)	0,34416(52)	C 34	1,42891(64)	-0,47224(52)	0,31205(36)
C 1	1,26749(50)	-0,23391(45)	0,45956(31)	C 35	1,38627(64)	-0,42853(52)	0,26496(36)
C 2	1,29890(50)	-0,18813(45)	0,50862(31)	C 36	1,29320(64)	-0,41290(52)	0,26486(36)
C 3	1,39003(50)	-0,16695(45)	0,51431(31)	C 37	0,79077(45)	-0,21404(50)	0,39312(37)
C 4	1,44975(50)	-0,19155(45)	0,47093(31)	C 38	0,82259(45)	-0,15646(50)	0,43342(50)
C 5	1,41834(50)	-0,23734(45)	0,42186(31)	C 39	0,76576(45)	-0,09455(50)	0,44805(37)
C 6	1,32721(50)	-0,25825(45)	0,41617(31)	C 40	0,67121(45)	-0,09024(50)	0,42239(37)
C 7	1,23353(58)	-0,37496(45)	0,55395(32)	C 41	0,64530(45)	-0,14782(50)	0,38209(37)
C 8	1,31449(58)	-0,41111(45)	0,53891(32)	C 42	0,70213(45)	-0,20972(50)	0,36746(37)
C 9	1,39312(58)	-0,40189(45)	0,57647(32)	C 43	0,79714(53)	-0,36909(43)	0,30753(31)
C 10	1,39079(58)	-0,35651(45)	0,62908(32)	C 44	0,77364(55)	-0,44570(43)	0,31949(31)
C 11	1,30984(58)	-0,32025(45)	0,64412(32)	C 45	0,72295(55)	-0,48811(43)	0,27570(31)
C 12	1,23121(58)	-0,32958(45)	0,60655(32)	C 46	0,69576(55)	-0,45392(43)	0,21995(31)
C 13	1,07135(46)	-0,19301(40)	0,51450(30)	C 47	0,71926(55)	-0,37731(43)	0,20798(31)
C 14	1,08557(46)	-0,11354(40)	0,51174(30)	C 48	0,76995(55)	-0,33490(43)	0,25177(31)
C 15	1,04110(46)	-0,06344(40)	0,55055(30)	C 49	0,77195(54)	-0,35661(51)	0,49038(40)
C 16	0,98241(46)	-0,09330(40)	0,59212(30)	C 50	0,77426(54)	-0,30635(51)	0,54034(40)
C 17	0,96818(46)	-0,17325(40)	0,59488(30)	C 51	0,69356(54)	-0,28320(51)	0,56567(40)
C 18	1,01266(46)	-0,22335(40)	0,55607(30)	C 52	0,61055(54)	-0,31031(51)	0,54105(40)
C 19	1,05729(41)	-0,46492(46)	0,22759(36)	C 53	0,60825(54)	-0,36057(51)	0,49109(40)
C 20	1,11293(41)	-0,51553(46)	0,19633(36)	C 54	0,68895(54)	-0,38372(51)	0,46657(40)
C 21	1,08060(41)	-0,54932(46)	0,14167(36)				

Tabelle 4 Auswahl der Winkel (°) des Moleküls A

Sb1—Mo—Sb2	91,6(0)	Sb2—Mo—Sb3	93,3(0)
Sb1—Mo—Sb3	93,3(0)	Sb2—Mo—C55	91,0(3)
Sb1—Mo—C56	90,8(3)	Sb2—Mo—C57	176,3(3)
Sb1—Mo—C55	176,2(3)	Sb2—Mo—C56	88,6(3)
Sb1—Mo—C57	89,3(3)	C31—Sb2—Mo	118,2(2)
C13—Sb1—Mo	116,9(2)	C19—Sb2—Mo	117,5(2)
C1—Sb1—Mo	117,1(2)	S2—Sb2—Mo	118,0(1)
S1—Sb1—Mo	119,5(1)	C19—Sb2—C31	99,7(3)
C1—Sb1—C13	100,1(2)	C25—S2—Sb2	100,8(3)
C7—S1—Sb1	101,2(3)		
Sb3—Mo—C57	90,2(3)	C37—Sb3—C43	100,1(3)
Sb3—Mo—C56	175,4(3)	C49—S3—Sb3	102,4(3)
Sb3—Mo—C55	89,3(3)		
C43—Sb3—Mo	116,7(2)	C55—Mo—C57	87,9(5)
C37—Sb3—Mo	117,6(2)	C57—Mo—C56	87,7(5)
S3—Sb3—Mo	118,7(1)	C56—Mo—C55	86,5(5)

In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei Moleküle (A und B) der Verbindung und offensichtlich noch Methylenchlorid, das in einem Hohlraum der Struktur annähernd lokalisiert werden konnte (Besetzungsfaktor: 0,81). Bezüglich ihrer Konformation sind die beiden Moleküle nahezu gleich.

Die Abb. 1 zeigt das erhaltene Strukturmodell des Moleküls A mit Blickrichtung senkrecht zur Ebene der drei Sauerstoffatome.

Eine Auswahl der Winkel und der interatomaren Abstände des Moleküls A ist in den Tab. 4 und 5 zusammengestellt. Die Daten für das Molekül B weichen nur wenig von den angegebenen Werten ab.

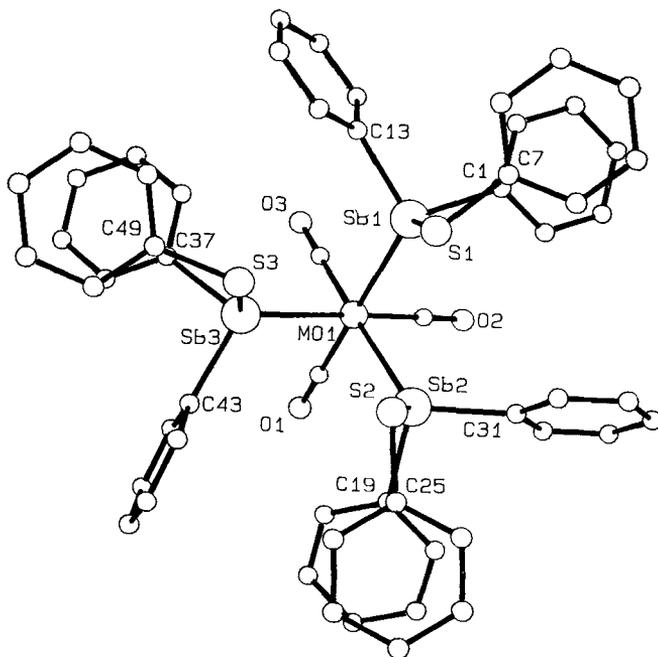


Abb. 1 Strukturmodell der Verbindung 1 (Molekül A) mit der Numerierung der Atome

Tabelle 5 Auswahl der interatomaren Abstände (Å) des Moleküls A

Sb1—Mo	2,744(1)	Sb2—Mo	2,742(1)	Sb3—Mo	2,751(1)
Sb1—C1	2,127(8)	Sb2—C19	2,115(8)	Sb3—C37	2,127(8)
Sb1—C13	2,127(3)	Sb2—C31	2,130(9)	Sb3—C43	2,132(8)
Sb1—S1	2,429(3)	Sb2—S2	2,436(4)	Sb3—S3	2,430(3)
S1—C7	1,768(9)	S2—C25	1,758(9)	S3—C49	1,762(10)
Mo—C55	1,912(12)	Mo—C56	1,902(12)	Mo—C57	1,920(12)
Mo...S1	4,471	Mo...S2	4,441	Mo...S3	4,460

Das Molybdänzentrum ist von den drei Carbonyl-Kohlenstoffatomen sowie den drei Antimonatomen facial oktaedrisch koordiniert, wobei die Verzerrungen der idealen Oktaedergeometrie auf den relativ großen Raumbedarf und Radius des Antimons zurückzuführen sind. Dementsprechend sind die Winkel C—Mo—C mit 86,5 bis 87,9° (Molekül A; Molekül B: 85,0 bis 86,1°) etwas kleiner als 90°, die Winkel Sb—Mo—Sb mit 91,6 bis 93,3° (Molekül A; Molekül B: 92,3 bis 94,3°) etwas größer als 90°.

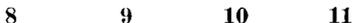
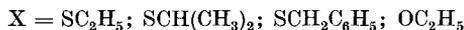
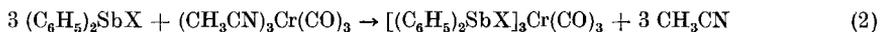
Der Aufbau der Moleküle ist außerdem von dem großen Raumbedarf der Schwefelatome der Thiophenylliganden geprägt. Sie sind zu der den Carbonylgruppen gegenüberliegenden Seite des Moleküls gerichtet. Das zentrale Metallatom wird dadurch von der „Rückseite“ her abgeschirmt.

Die Molybdän-Schwefelabstände (berechnet) mit 4,441 bis 4,471 Å sind wesentlich größer als die Summe der Kovalenzradien für eine Molybdän-Schwefel-Einfachbindung von 2,34 Å (nach Pauling). Eine Wechselwirkung zwischen dem zentralen Molybdänatom und den Schwefelatomen ist folglich wegen der großen Abstände nicht möglich, so daß die Schwefelatome nicht an der Koordination beteiligt sind.

Die sechs Phenylliganden in der äußeren Sphäre ordnen sich so, daß jeweils zwei annähernd parallel zueinander und auch annähernd parallel zur Hauptebene der Moleküle ausgerichtet sind. Die übrigen drei Ringe stehen zwischen diesen drei Paaren und in etwa senkrecht zur Hauptebene der Moleküle.

Tricarbonylkomplexe des Chroms mit Diorganostiban-Liganden Synthese, Eigenschaften und Diskussion

Die den dreifach substituierten Antimon-Molybdänkomplexen analogen Derivate des Chroms $[(C_6H_5)_2SbX]_3Cr(CO)_3$ (X = S-Alkyl- und O-Alkylrest) lassen sich durch Reaktion von Tris(acetonitril)chromtricarbonyl mit den Antimonliganden im stöchiometrischen Verhältnis darstellen:



Die Umsetzungen, die in Acetonitril bei Raumtemperatur durchgeführt werden, liefern die Produkte 8 bis 11 in Form hellgelber bis gelber Feststoffe. In Acetonitril, Methylenchlorid und Aceton sind diese gut löslich, unlöslich dagegen in n-Pentan und Methanol. Die Verbindungen sind hydrolyse- und oxidationsempfindlich, besonders in Methylenchloridlösung tritt unter leichter Erwärmung rasch Zersetzung ein.

IR-Spektren: Die IR-Spektren im Carbonylschwingungsbereich (Tab. 6) weisen auch hier wie bei den analogen Molybdänkomplexen jeweils zwei intensitätsstarke Absorptionsbanden auf, wobei die bei niederen Wellenzahlen auftretende asymmetrische Schwingung bei dem Benzylthiolat-Derivat 10 aufgespalten ist. Die oktaedrischen Komplexe weisen demnach eine faciale Anordnung der Stibanliganden auf.

Tabelle 6 CO-Absorptionen der Verbindungen $[(C_6H_5)_2SbX]_3Cr(CO)_3$

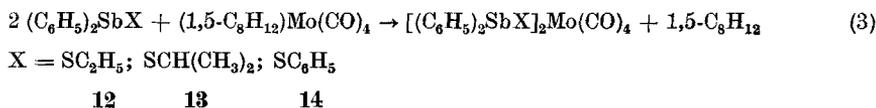
Verbindung		IR (KBr): ν_{CO} [cm ⁻¹]
X = SC ₂ H ₅	8	1941 vs; 1858 vs ^{a)}
X = SCH(CH ₃) ₂	9	1936 vs; 1856 vs
X = SCH ₂ C ₆ H ₅	10	1941 vs; 1869, 1864 vs
X = OC ₂ H ₅	11	1944 vs; 1867 vs

^{a)} vs = sehr stark

¹H-NMR-Spektren: Die ¹H-NMR-Spektren der Verbindungen 8 bis 11 zeigen die Signale in der erwarteten Multiplizität. Die Werte der chemischen Verschiebungen sind denen der analogen Stiban-Molybdänkomplexe vergleichbar. Deshalb kann auch hier angenommen werden, daß die Koordination über das Antimonzentrum erfolgt. Die Verbindungen sind allerdings in Methylenchloridlösung so labil, daß schon während des Vermessens der Spektren rasche Zersetzung eintritt.

Tetracarbonylkomplexe des Molybdäns mit Diorganostiban-Liganden Synthese, Ergebnisse und Diskussion

Die Synthese von Koordinationsverbindungen des Typs cis-L₂Mo(CO)₄ gelingt durch Reaktion des Substrates (1,5-Cyclooctadien)molybdäntetracarbonyl mit Diorganoantimonverbindungen (C₆H₅)₂SbX (X = S-Organyl) unter Substitution des Cyclooctadien-Liganden zu den Produkten 12 bis 14 nach der folgenden Gleichung:



Die Umsetzungen werden in Methylenchlorid bei Raumtemperatur im stöchiometrischen Verhältnis durchgeführt. Die Verbindungen 12 und 13 fallen dabei in kristalliner Form an, während das Produkt 14 eine harzartige Konsistenz besitzt. Die Substanzen sind gut löslich in Methylenchlorid, unlöslich sind sie in n-Pentan. Unter Stickstoffatmosphäre sind sie einige Zeit haltbar. Sie weisen einen unangenehmen Geruch auf.

Tabelle 7 CO-Absorptionen der Verbindungen $[(C_6H_5)_2SbX]_2Mo(CO)_4$

Verbindung		IR-Daten: ν_{CO} [cm ⁻¹] in Lösung	in KBr
X = SC ₂ H ₅	12	2026 s; 1927 vs; 1910 sh ^{a)}	2024 s; 1957 vs; 1925 vs; 1902 vs
X = SCH(CH ₃) ₂	13	2022 s; 1930 vs; 1905 sh ^{a)}	2023 s; 1940 sh; 1923 vs; 1896 vs
X = SC ₆ H ₅	14	2027 s; 1950 sh; 1933 vs ^{a)} 2023 m; 1948 s; 1932 vs; 1915 sh ^{b)}	

Abkürzungen: s = stark, vs = sehr stark, m = mittelstark, sh = Schulter

^{a)} in Methylenchlorid, ^{b)} in Methylcyclohexan

IR-Spektren: Das Bandenmuster der IR-Spektren im Carbonylschwingungsbereich (Tab. 7) zeigt die für eine cis-Anordnung der Stibanliganden in den oktaedrischen Komplexen charakteristischen Schwingungen. Bemerkenswert erscheint die unterschiedliche Aufspaltung der Carbonylbanden der Verbindungen in Abhängigkeit vom Medium, in dem die Spektren vermessen werden.

$^1\text{H-NMR-Spektren}$: Die $^1\text{H-NMR-Spektren}$ der Komplexe **12** bis **14** weisen die Signale in der erwarteten Multiplizität auf.

In Analogie zu den Tricarbonylderivaten $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SbX}]_3\text{Mo}(\text{CO})_3$ sind auch hier die Signale für die Protonen der Schwefelorganylgruppen im Vergleich zu den freien Stibanen nach höherem Feld verschoben, wobei der Betrag der Hochfeldverschiebung etwa ebenso groß ist. Dies läßt auf Koordination über das Antimonatom schließen.

Experimenteller Teil

Alle Operationen wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff in einer N_2 -Atmosphäre durchgeführt; die Umsetzungen wurden IR-spektroskopisch kontrolliert.

Die IR-Spektren wurden an einem „Perkin Elmer 283“ in Methylchloridlösung in Calciumfluorid-Küvetten oder als Kaliumbromid-Preßlinge gemessen. Bei Raumtemperatur nahm man die $^1\text{H-NMR-Spektren}$ mit dem Gerät „T 60“ der Firma Varian Associates auf. Die chemischen Verschiebungen sind in der δ -Skala angegeben. Die Schmelz- und Zersetzungspunkte wurden mittels Differentialthermoanalyse (DTA) am „Thermal Analyzer Mod. 990 Du Pont“ ermittelt. Die C-, H-Gehalte der Verbindungen wurden mittels Verbrennungsanalyse, die Metallgehalte durch Atomabsorptionsspektrometrie bestimmt.

Die Diphenyl(organothiolato)- und -(alkoxy)stibane [6, 7] wurden nach bekannten Vorschriften dargestellt. Cycloheptatrienylmolybdäntricarbonyl [8], Tris(acetonitril)chromtricarbonyl [9] und (1,5-Cyclooctadien)molybdäntetracarbonyl [10] wurden nach den in der Literatur beschriebenen Methoden synthetisiert.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Umsetzung von Diphenyl(organothiolato)-stibanen mit Cycloheptatrienylmolybdäntricarbonyl (1–5):

Eine Lösung von Cycloheptatrienylmolybdäntricarbonyl in 15–25 ml Methylchlorid wird mit einer Lösung (bzw. Suspension: **3**) der stöchiometrischen Menge der Diphenyl(organothiolato)-stibane in 25–30 ml Lösungsmittel tropfenweise bei Raumtemperatur vereinigt. Anschließend rührt man mehrere Stunden.

Von einem unlöslichen Bestandteil (außer bei **1**) frittet man ab. Das Filtrat wird bei **1**, **4** und **5** bis auf etwa 10 ml eingengt; durch Zugabe von 70–80 ml n-Pentan bzw. Petrolether fällt man eine geringe Menge eines Niederschlages aus, die man abtrennt. Vom Filtrat wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt; das erhaltene Öl rührt man mit 25–30 ml n-Pentan so lange, bis sich ein Feststoff bildet, den man isoliert.

Bei **2** und **3** entfernt man vom Filtrat das Lösungsmittel im Vakuum; das erhaltene Öl nimmt man entweder in 10 ml Methylchlorid auf und fällt das Produkt durch Zugabe von 80 ml n-Pentan (**3**) oder man rührt es mit n-Pentan bis zur Bildung eines Feststoffes, den man abfrittet und mit 50 ml Ethanol wäscht (**2**).

$[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SbSC}_6\text{H}_5]_3\text{Mo}(\text{CO})_3$, **1**: Aus 0,57 g (2,1 mmol) $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_3$ und 2,42 g (6,3 mmol) $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SbSC}_6\text{H}_5$; Reaktionsdauer: 22 h; Gelbe Kristalle; Ausbeute: 500 mg (18%).

DTA: ab 106°C exotherme Zersetzung; $\text{C}_{57}\text{H}_{45}\text{MoO}_3\text{S}_3\text{Sb}_3$ (1335,37); C 50,70 (ber. 51,27); H 3,35 (3,40); Mo 6,97 (7,18); S 7,05 (7,20); Sb 26,88 (27,35)%.

$^1\text{H-NMR}$ (Dioxan): S– C_6H_5 6,87–7,07 ppm (m; 15 H); C_6H_5 –Sb 7,12–7,55 ppm (m; 30 H).

$[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SbSC}_6\text{H}_4\text{–CH}_3\text{–}4]_3\text{Mo}(\text{CO})_3$, **2**: Aus 0,57 g (2,1 mmol) $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_3$ und 2,51 g (6,3 mmol) $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SbSC}_6\text{H}_4\text{–CH}_3\text{–}4$; Reaktionsdauer: 18 h; Hellgelber Feststoff; Ausbeute: 1,0 g (35%).

DTA: ab 110°C endotherme Zersetzung; $C_{60}H_{51}MoO_3S_3Sb_3$ (1377,45); C 50,60 (ber. 52,32); H 3,62 (3,73); S 6,58 (6,98); Sb 26,29 (26,52)%.

1H -NMR (CH_2Cl_2): CH_3 2,03 ppm (s, 9H); $S-C_6H_4-C$ 6,56–6,96 ppm (m; 12H); C_6H_5-Sb 7,10–7,56 ppm (m; 30H).

$[(C_6H_5)_2SbSCH_2C_6H_5]_3Mo(CO)_3$, **3**: Aus 2,51 g (6,3 mmol) $(C_6H_5)_2SbSCH_2C_6H_5$ und 0,57 g (2,1 mmol) $C_7H_8Mo(CO)_3$; Reaktionsdauer: 26 h; Hellgelber Feststoff; Ausbeute: 1,5 g (52%).

DTA: ab 68°C exotherme Zersetzung; $C_{60}H_{51}MoO_3S_3Sb_3$ (1377,45); C 51,72 (ber. 52,32); H 3,75 (3,73); Mo 6,70 (6,97); S 6,98 (6,98); Sb 26,41 (26,52)%.

1H -NMR (CH_2Cl_2): $S-CH_2-C$ 3,46 ppm (s; 6H); C_6H_5 6,93–7,70 ppm (m, 45H).

$[(C_6H_5)_2SbSC_2H_5]_3Mo(CO)_3$, **4**: Aus 0,54 g (2,0 mmol) $C_7H_8Mo(CO)_3$ und 2,02 g (6,0 mmol) $(C_6H_5)_2SbSC_2H_5$; Reaktionsdauer: 24 h; Hellgelber Feststoff; Ausbeute 530 mg (23%).

DTA: ab 107°C endotherme Zersetzung; $C_{48}H_{45}MoO_3S_3Sb_3$ (1191,23); C 45,57 (ber. 45,37); H 3,81 (3,81); S 8,04 (8,07); Sb 30,62 (30,66)%.

1H -NMR (CH_2Cl_2): $C-CH_3$ 0,85 ppm (t; 9H); $S-CH_2-C$ 2,33 ppm (q; 6H); C_6H_5-Sb 7,18 bis 7,55 ppm (m; 30H).

$[(C_6H_5)_2SbSCH(CH_3)_2]_3Mo(CO)_3$, **5**: Aus 2,21 g (6,3 mmol) $(C_6H_5)_2SbSCH(CH_3)_2$ und 0,57 g (2,1 mmol) $C_7H_8Mo(CO)_3$; Reaktionsdauer: 24 h; Hellgelbe Kristalle; Ausbeute: 690 mg (27%).

DTA: ab 98°C exotherme Zersetzung; $C_{48}H_{51}MoO_3S_3Sb_3$ (1233,32); C 46,67 (ber. 46,75); H 4,15 (4,17); Mo 7,37 (7,78); S 8,24 (7,80); Sb 29,90 (29,62)%.

1H -NMR (CH_2Cl_2): CH_3 1,00 ppm/1,05 ppm (d; 18H); $S-CH-C$ 2,71–3,26 ppm (sp; 3H); C_6H_5-Sb 7,20–7,78 ppm (m; 30H).

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Umsetzung von Diphenyl(alkoxy)sibanen mit Cycloheptatrienylmolybdäntricarboxyl (**6** und **7**):

Man tropft bei Raumtemperatur zu einer Lösung des Diphenyl(alkoxy)sibans in 20 ml Methylchlorid eine Lösung von Cycloheptatrienylmolybdäntricarboxyl in 15 ml Lösungsmittel. Nach 45 h Rühren entfernt man das Solvens im Vakuum. Das Öl rührt man entweder bis zur Bildung eines Feststoffes mit 50 ml Petrolether (bei **7**) oder man nimmt in 10 ml Methylchlorid auf und fällt das Rohprodukt durch Zugabe von 60 ml Petrolether. Nach Isolierung nimmt man erneut in 30 ml Methylchlorid auf, trennt die unlöslichen Bestandteile über Celite ab und entfernt vom Filtrat das Lösungsmittel (bei **6**).

$[(C_6H_5)_2SbOC_6H_5]_3Mo(CO)_3$, **6**: Aus 2,77 g (7,5 mmol) $(C_6H_5)_2SbOC_6H_5$ und 0,68 g (2,5 mmol) $C_7H_8Mo(CO)_3$; Reaktionsdauer: 45 h; Gelber Feststoff; Ausbeute: 1,1 g (34%).

DTA: ab 99°C endotherme Zersetzung; $C_{57}H_{45}MoO_6Sb_3$ (1287,27); C 51,20 (ber. 53,19); H 3,65 (3,52); Mo 7,06 (7,45); Sb 28,81 (28,38)%.

1H -NMR (CH_2Cl_2): C_6H_5 6,90–7,66 ppm (m; 45H).

$[(C_6H_5)_2SbOC_2H_5]_3Mo(CO)_3$, **7**: Aus 1,93 g (6,0 mmol) $(C_6H_5)_2SbOC_2H_5$ und 0,54 g (2,0 mmol) $C_7H_8Mo(CO)_3$; Reaktionsdauer: 26 h; Cremefarbener Feststoff; Ausbeute: 1,3 g (57%).

DTA: 77°C (Schmp.); $C_{45}H_{45}MoO_6Sb_3$ (1143,04); C 46,66 (ber. 47,29); H 3,30 (3,97); Mo 8,19 (8,39); Sb 31,52 (31,95)%.

1H -NMR (CH_2Cl_2): $C-CH_3$ 0,85 ppm (t; 9H); $O-CH_2-C$ 3,56 ppm (q; 6H); C_6H_5-Sb 7,13–7,83 ppm (m; 30H).

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Umsetzung von Diphenyl(organothiolato)sibanen bzw. von Diphenyl(ethoxy)siban mit Tris(acetonitril)chromtricarboxyl (**8** bis **11**):

Zu einer Lösung von Tris(acetonitril)chromtricarboxyl in 15 ml Acetonitril tropft man bei Raumtemperatur eine Lösung der stöchiometrischen Menge des Diphenyl(organothiolato)sibans bzw. des Diphenyl(ethoxy)sibans in 25 ml Lösungsmittel zu. Nachdem mehrere Stunden gerührt

worden ist, entfernt man (bei **10** und **11** nach Abtrennen eines unlöslichen Bestandteiles) im Vakuum das Lösungsmittel. Den öligen Rückstand rührt man bei **8**, **9** und **11** mit 40–50 ml Petrolether bis zur Bildung eines kristallinen Rohproduktes, während man bei **10** das Öl in 10 ml Methylenchlorid aufnimmt und durch Zugabe von 60 ml Petrolether einen Feststoff ausfällt. Die Verbindungen **8** und **10** können aus Methylenchlorid/Methanol (1:10) umkristallisiert werden, die Derivate **9** und **11** reinigt man durch mehrmaliges Waschen mit Petrolether.

[(C₆H₅)₂SbSC₂H₅]₃Cr(CO)₃, **8:** Aus 0,52 g (2,0 mmol) (CH₃CN)₃Cr(CO)₃ und 2,02 g (6,0 mmol) (C₆H₅)₂SbSC₂H₅; Reaktionsdauer: 24 h; Hellgelber Feststoff; Ausbeute: 800 mg (35%).

DTA: ab 81°C exotherme Zersetzung; C₄₅H₄₅CrO₃S₃Sb₃ (1147,29); C 47,36 (ber. 47,11); H 3,97 (3,95); Cr 4,48 (4,53); S 8,05 (8,38); Sb 30,77 (31,84)%.

¹H-NMR (CH₂Cl₂): C—CH₃ 0,81 ppm (t; 9H); S—CH₂—C 2,26 ppm (q; 6H); C₆H₅—Sb 7,20 bis 7,70 ppm (m; 30H).

[(C₆H₅)₂SbSCH(CH₃)₂]₃Cr(CO)₃, **9:** Aus 2,11 g (6,0 mmol) (C₆H₅)₂SbSCH(CH₃)₂ und 0,52 g (2,0 mmol) (CH₃CN)₃Cr(CO)₃; Reaktionsdauer: 25 h; Hellgelbes Pulver; Ausbeute: 870 mg (37%).

DTA: ab 31°C exotherme Zersetzung; C₄₈H₅₁CrO₃S₃Sb₃ (1189,38); C 48,08 (ber. 48,47); H 4,45 (4,32); Cr 4,52 (4,32); S 7,99 (8,09); Sb 29,72 (30,71)%.

¹H-NMR (CH₂Cl₂): C—CH₃ 0,83 ppm (d; 18H); S—CH—C 2,36–3,06 ppm (sp; 3H); C₆H₅—Sb 7,20–7,83 ppm (m; 30H).

[(C₆H₅)₂SbSCH₂C₆H₅]₃Cr(CO)₃, **10:** Aus 2,40 g (6,0 mmol) (C₆H₅)₂SbSCH₂C₆H₅ und 0,52 g (2,0 mmol) (CH₃CN)₃Cr(CO)₃; Reaktionsdauer: 28 h; Hellgelber Feststoff;

DTA: ab 92°C exotherme Zersetzung; C₆₀H₅₁CrO₃S₃Sb₃ (1333,51); C 53,28 (ber. 54,05); H 3,80 (3,86); Cr 4,14 (3,90); Sb 27,14 (27,39)%.

¹H-NMR (CH₂Cl₂): S—CH₂—C 3,38 ppm (s; 6H); C₆H₅ 6,91–7,73 ppm (m; 45H).

[(C₆H₅)₂SbOC₂H₅]₃Cr(CO)₃, **11:** Aus 1,93 g (6,0 mmol) (C₆H₅)₂SbOC₂H₅ und 0,52 g (2,0 mmol) (CH₃CN)₃Cr(CO)₃; Reaktionsdauer: 28 h; Gelbliches Pulver; Ausbeute: 1,0 g (45%).

DTA: ab 106°C endotherme Zersetzung; C₄₅H₄₅CrO₆Sb₃ (1099,10); C 48,17 (ber. 49,18); H 3,69 (4,13); Cr 4,82 (4,73); Sb 34,17 (33,23)%.

¹H-NMR (CH₂Cl₂): C—CH₃ 0,85 ppm (t; 9H); O—CH₂—C 3,50 ppm (q; 6H); C₆H₅—Sb 7,15 bis 7,76 ppm (m; 30H).

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Umsetzung von (1,5-Cyclooctadien)molybdän-tetracarbonyl mit Diphenyl(organothiolato)stibanen (**12** bis **14**):

Bei Raumtemperatur tropft man zu einer Lösung des Diphenyl(organothiolato)stibans in 15 bis 25 ml Methylenchlorid eine Lösung von (1,5-Cyclooctadien)molybdäntetracarbonyl in 10 bis 15 ml Lösungsmittel zu. Man rührt mehrere Stunden und entfernt dann im Vakuum das Lösungsmittel. Den öligen Rückstand versetzt man bei **12** und **13** mit 40 ml Diethylether, frittet den feinen Niederschlag ab und entfernt vom Filtrat das Lösungsmittel. Bei **14** wäscht man das Öl mit 50 ml n-Pentan. Man nimmt dann in 3 ml Methylenchlorid auf und versetzt mit 30 ml Methanol. Nach Abtrennen eines unlöslichen Bestandteiles entfernt man das Lösungsmittel, wobei die Verbindungen **12** und **13** ausfallen, während **14** als öliges Produkt erhalten wird.

[(C₆H₅)₂SbSC₂H₅]₂Mo(CO)₄, **12:** Aus 1,35 g (4,0 mmol) (C₆H₅)₂SbSC₂H₅ und 0,63 g (2,0 mmol) (1,5-C₈H₁₂)Mo(CO)₄; Reaktionsdauer: 20 h; Hellgelbe Kristalle; Ausbeute: 700 mg (40%).

DTA: ab 69°C endotherme Zersetzung; C₃₂H₃₀MoO₄S₂Sb₂ (882,16); C 43,35 (ber. 43,57); H 3,33 (3,43); Mo 10,78 (10,88); S 7,10 (7,27); Sb 27,16 (27,60).

¹H-NMR (CH₂Cl₂): C—CH₃ 0,90 ppm (t; 6H); S—CH₂—C 2,45 ppm (q; 4H); C₆H₅—Sb 7,23 bis 7,71 ppm (m; 20H).

$[(C_6H_5)_2SbSCH(CH_3)_2]_2Mo(CO)_4$, **13**: Aus 1,47 g (4,2 mmol) $(C_6H_5)_2SbSCH(CH_3)_2$ und 0,66 g (2,1 mmol) $(1,5-C_8H_{12})Mo(CO)_4$; Reaktionsdauer: 20 h. Die Substanz wird zusätzlich zweimal mit je 15 ml n-Pentan gewaschen; Weißes Pulver; Ausbeute: 540 mg (28%).

DTA: ab 82°C endotherme Zersetzung; $C_{34}H_{34}MoO_4S_2Sb_2$ (910,21); C 45,52 (ber. 44,87); H 3,52 (3,77); Mo 10,78 (10,54); Sb 27,17 (26,75)%.

1H -NMR (CH_2Cl_2): C- CH_3 0,93/1,00 ppm (t; 12H); S-CH-C 2,73–3,33 ppm (sp; 2H); C_6H_5 -Sb 7,30–7,80 ppm (m; 20H).

$[(C_6H_5)_2SbSC_6H_5]_2Mo(CO)_4$, **14**: Aus 1,70 g (4,4 mmol) $(C_6H_5)_2SbSC_6H_5$ und 0,70 g (2,2 mmol) $(1,5-C_8H_{12})Mo(CO)_4$; Reaktionsdauer: 24 h; Die ölige Substanz wird mit einem Gemisch Methylenchlorid/Petrolether (1:10) umgelöst; nach Abtrennung des Unlöslichen über Celite entfernt man das Solvens. Rote Substanz von harziger Konsistenz; Ausbeute: 1,0 g (40%).

1H -NMR (CH_2Cl_2): S- C_6H_5 6,98–7,16 ppm (m; 10H); C_6H_5 -Sb 7,28–7,66 ppm (m; 20H). Differentialthermo- und Elementaranalyse können wegen der Konsistenz der Verbindung nicht durchgeführt werden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie danken wir für die gewährte Unterstützung.

Literatur

- [1] WIEBER, M.; in Gmelin: Handbook of Inorganic Chemistry, Organoantimony Compounds, Part Two, 8. Auflage; Berlin, Heidelberg, New York: Springer 1981.
- [2] ELSCHENBROICH, C.; SALZER, A.: Organometallemie; Stuttgart: Teubner 1986.
- [3] BENLIAN, D.; BIGORGNE, M.: Bull. Soc. Chim. Fr. **1963**, 1582.
- [4] BREUNIG, H. J.; FICHTNER, W.: Z. anorg. allg. Chem. **477** (1981) 119.
- [5] ABEL, E. W.; BENNETT, M. A.; WILKINSON, G.: J. Chem. Soc. **1959**, 2323.
- [6] FETZER-KREMLING, I.: Diplomarbeit und Dissertation, Univ. Würzburg 1987.
- [7] HÖHL, H.: Dissertation, Univ., Würzburg.
- [8] COTTON, F. A.; McCLEVERTY, J. A.; WHITE, J. E.: Inorg. Synth. **9** (1967) 121.
- [9] TATE, D. P.; KNIPPLE, W. R.; AUGL, I. M.: Inorg. Chem. **1** (1962) 433.
- [10] FISCHER, E. O.; FRÖHLICH, W.: Chem. Ber. **92** (1959) 2995.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Juli 1989.

Anschr. d. Verf.: Prof. Dr. M. WIEBER, H. HÖHL, Dr. CH. BURSCHKA, Inst. f. Anorg. Chemie d. Univ., Am Hubland, D-8700 Würzburg