

NOTIZEN

**Triorganoantimonverbindungen
als Liganden in Eisenkomplexen**Triorganoantimony Compounds
as Ligands in Iron Complexes

M. Wieber* und H. Höhl

Institut für Anorganische Chemie der Universität
Würzburg, Am Hubland, D-8700 WürzburgZ. Naturforsch. **44b**, 1149–1150 (1989);
eingegangen am 11. Mai 1989Iron Complexes, Triphenylstibane,
Tris(4-methylphenyl)stibane,
Tris(cyclohexyl)stibane, Stibane ComplexesUV irradiation of *trans*-(CO)₃Fe[P(OPh)₃]₂
yields an intermediate with loss of CO. This reacts
with triorganostibanes SbR₃ to give products
(CO)₂Fe[(PhO)₃P]₂(SbR₃) with R = phenyl, 4-me-
thylphenyl and cyclohexyl.

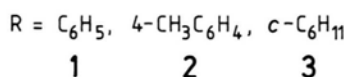
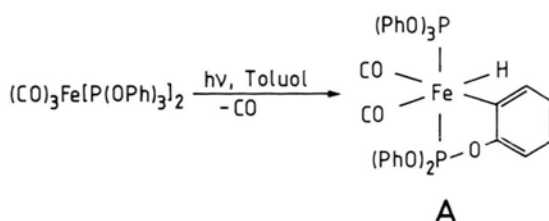
Koordinationsverbindungen, in denen Triorgano-
stibane des Typs SbR₃ (R = Alkyl, Aryl) als Ligan-
den fungieren, kennt man in großer Anzahl [1–3].
Eisencarbonylkomplexe mit zwei unterschiedlichen
Donoren der V. Hauptgruppe der allgemeinen For-
mel (CO)₂Fe(PPh₃)₂L (L = P(OPh)₃, AsPh₃ und
SbPh₃) sind von S. Vancheesan [4] durch reduktive
Eliminierung von Br₂ aus (CO)₂Fe(PPh₃)₂Br₂ mittels
Natriumamalgam in Anwesenheit der Liganden L
synthetisiert worden.

Im folgenden wird eine neue Darstellungsmethode
für (CO)₂Fe[P(OPh)₃]₂L beschrieben.

Synthese und Eigenschaften

Die UV-Bestrahlung von *trans*-(CO)₃Fe[P(OPh)₃]₂
in Toluol unter Eiskühlung führt nach S. M. Grant
und A. R. Manning [5] unter Abspaltung einer CO-
Gruppe zu einem Hydrido-Aryl-Intermediat **A**. Die
Reaktion von **A** mit Triorganostibanen liefert die
Verbindungen **1–3**.

Die Verbindungen **1** und **2** sind hellbraune Fest-
stoffe, während die Substanz **3** hellgelb ist. In Chloro-
form und Methylenchlorid sowie in Toluol sind sie
gut löslich, schwer löslich dagegen in Petrolether.
Unter Stickstoffatmosphäre sind sie einige Zeit



haltbar.

Die Produkte weisen Strukturen mit einer *cis*-stän-
digen (CO)₂Fe-Einheit und *trans*-Stellung der beiden
Triphenylphosphitliganden auf. Dies läßt sich so-
wohl aus den IR-Spektren (vgl. Tab. I) als auch aus
den ³¹P-NMR-Spektren (vgl. Tab. II) entnehmen.

Experimenteller Teil

Alle Operationen wurden unter Ausschluß von
Luft in N₂-Atmosphäre durchgeführt. Zu den UV-
Bestrahlungen wurde eine wassergekühlte Quecksil-
ber-Hochdrucklampe des Typs „Hanau TQ 150“ ver-

Tab. I. IR-Daten der Verbindungen
(CO)₂Fe[P(OPh)₃]₂(SbR₃).

Verbindung	ν_{CO} [cm ⁻¹] in KBr
R = C ₆ H ₅ 1	1935 s; 1875 vs
R = 4-CH ₃ C ₆ H ₄ 2	1937 s; 1878 vs
R = <i>c</i> -C ₆ H ₁₁ 3	1928 s; 1898 vs

Intensitätsangabe: s = stark, vs = sehr stark.

Tab. II. ³¹P-NMR-Daten der Verbindungen
(CO)₂Fe[P(OPh)₃]₂(SbR₃).

Verbindung	δ [ppm] in CDCl ₃ /85-proz. H ₃ PO ₄
R = C ₆ H ₅ 1	168,8 s
R = 4-CH ₃ C ₆ H ₄ 2	169,0 s
R = <i>c</i> -C ₆ H ₁₁ 3	167,3 s

s = Singulett.

* Sonderdruckerfordernungen an Prof. Dr. M. Wieber.



wendet. Die IR-Spektren wurden an einem „Perkin-Elmer 283“, die ^{31}P -NMR-Spektren an einem „Bruker WH 90“ und die ^1H -NMR-Spektren an einem „Varian T 60“ aufgenommen.

Triphenylstiban [6], Tris(4-methylphenyl)stiban [7], Triscyclohexylstiban [8] und Tricarbonylbis(triphenylphosphit)eisen [9] wurden nach bekannten Vorschriften dargestellt.

Darstellung von **1**, **2** und **3**

Man bestrahlt eine Lösung von Tricarbonylbis(triphenylphosphit)eisen in 80 ml Toluol unter Eiskühlung drei bis vier Stunden (IR-Kontrolle). Die rote Lösung gießt man zu einer Lösung des Stibans in 10 ml Lösungsmittel und läßt anschließend bei Raumtemperatur rühren (bei **1** und **2**: 20, bei **3**: 22 Stunden). Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das erhaltene rote Öl in 10 ml Methylenchlorid aufgenommen. Durch Zugabe von 100 ml Petrolether (30/50) werden **1** und **2** ausgefällt; bei **3** gibt man zu der Methylenchloridlösung 100 ml Diethylether und engt ein; dabei fällt **3** aus. Die Produkte werden abgefrittet und im Vakuum getrocknet.

1: 1,00 g (1,3 mmol) Tricarbonylbis(triphenylphosphit)eisen; 0,50 g (1,4 mmol) Triphenylstiban; hellbraune Kristalle; Ausbeute: 420 mg (30%); Zers.: 122 °C; ^1H -NMR (CH_2Cl_2): $\delta = 6,80\text{--}7,63$ ppm (C_6H_5 , m).

$\text{C}_{56}\text{H}_{45}\text{FeO}_8\text{P}_2\text{Sb}$ (1085,52)

Ber. C 61,96 H 4,18 Sb 11,22 Fe 5,15,
Gef. C 61,19 H 4,25 Sb 11,22 Fe 5,28.

2: 2,28 g (3,0 mmol) Tricarbonylbis(triphenylphosphit)eisen; 1,19 g (3,0 mmol) Tris(4-methylphenyl)stiban; hellbrauner Feststoff; schleimhautreizend; Ausbeute: 1,5 g (44%); Zers.: 129 °C; ^1H -NMR (CH_2Cl_2): $\delta = 2,26$ ppm (CH_3 , s), $\delta = 6,86\text{--}7,50$ ppm ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{--Sb}$, m).

$\text{C}_{59}\text{H}_{51}\text{FeO}_8\text{P}_2\text{Sb}$ (1127,60)

Ber. C 62,85 H 4,56 Sb 10,80 Fe 4,95,
Gef. C 62,18 H 4,55 Sb 10,22 Fe 5,20.

3: 2,28 g (3,0 mmol) Tricarbonylbis(triphenylphosphit)eisen; 1,11 g (3,0 mmol) Triscyclohexylstiban; hellgelbes Pulver; Ausbeute: 300 mg (10%); Zers.: 110 °C; ^1H -NMR (CH_2Cl_2): $\delta = 0,90\text{--}1,83$ ppm (*c*- $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{--Sb}$, m), $6,93\text{--}7,40$ ppm ($\text{C}_6\text{H}_5\text{--O}$, m).

$\text{C}_{56}\text{H}_{63}\text{FeO}_8\text{P}_2\text{Sb}$ (1103,66)

Ber. C 60,94 H 5,75 Sb 11,03 Fe 5,06,
Gef. C 61,83 H 5,70 Sb 10,67 Fe 5,11.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung der Arbeit.

- [1] M. Wieber, *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, Organoantimony Compounds, Part Two*, 8. Auflage, Springer Verlag, Berlin–Heidelberg–New York (1981).
- [2] C. A. McAuliffe, *Transition Metal Complexes of P, As und Sb*, J. Wiley & Sons, New York (1973).
- [3] B. J. Aylett, *Organometallic Compounds, Vol. 1: The Main Group Elements, Part Two: Group IV und V*, 4th Edition, Chapman and Hall, London (1979).
- [4] S. Vancheesan, *Ind. J. Chem.* **22A**, 54 (1983).
- [5] S. M. Grant und A. R. Manning, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1979**, 1789.
- [6] O. Hiers, *Org. Synth.* **7**, 80 (1927).
- [7] C. Brabant, *Can. J. Chem.* **51**, 2951 (1953).
- [8] K. Issleib und B. Hamann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **332**, 179 (1964).
- [9] W. Strohmeier und F. J. Müller, *Chem. Ber.* **102**, 3613 (1969).