

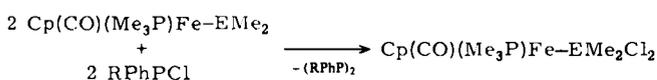
- [1] C. Brown, R. F. Hudson, G. A. Wartew, *Phosphorus Sulfur* 5 (1978) 67; zit. Lit.
 [2] a) E. Niecke, R. Rüger, *Z. Naturforsch.*, im Druck; b) W. W. Schoeller, C. Lerch, *Inorg. Chem.*, im Druck.
 [3] ¹H- und ¹³C[¹H]-NMR-Spektren von **4b** sind ebenfalls mit der C₂-Symmetrie zu vereinbaren: δ¹H=0.3; δ¹³C=4.2 (q), ¹J_{PC}+⁴J_{PC}=4.8 Hz (30proz. in CD₂Cl₂, TMS int.).
 [4] ³¹P-NMR: δ=76.5, 7.5, ¹J_{PP}=215 Hz (bevorzugtes Stereoisomer).

Redoxreaktionen eines Ferrio-arsans und -stibans mit Chlorphosphanen: Synthese eines Diferrio-aroniumchlorids bzw. eines Stiborans mit asymmetrischen Eisenatomen^[1]

Von Wolfgang Malisch*, Hans-Achim Kaul, Elisabeth Groß und Ulf Thewalt

Professor Klaus Weissermel zum 60. Geburtstag gewidmet

Im Ferrio-arsan und -stiban Cp(CO)(Me₃P)Fe—EMe₂ (E=As, Sb) zeigt das trivalente Arsen- bzw. Antimonatom ausgeprägten Lewis-Base-Charakter; so lassen sich diese Verbindungen mit Alkylhalogeniden quaternisieren, wobei Salze mit den chiralen Kationen [Cp(CO)(Me₃P)Fe—EMe₂R][⊕] entstehen^[2]. Die Umsetzung mit den Chlorphosphanen Ph₂PCl und PhMePCl verläuft – wie jetzt gefunden wurde – anders: Das Arsan bzw. Stiban wird unter Bildung der Dichlorarsen(v)- bzw. Dichlorantimon(v)-Verbindung **1a** bzw. **1b** oxidiert; aus den

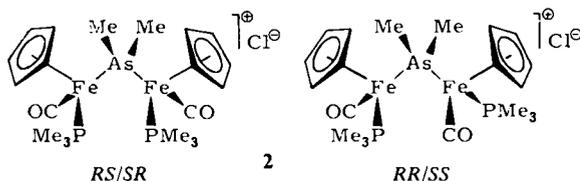
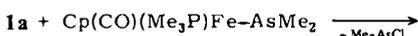


R = Ph, Me

1a, E = As

1b, E = Sb

Chlorphosphanen entstehen die Diphosphate (RPhP)₂. **1b** ist unter Normalbedingungen stabil, **1a** hingegen nur ein kurzlebiges Intermediat, das sofort unter Me₂AsCl/Cp(CO)(Me₃P)Fe—AsMe₂-Austausch zum Diferrio-aroniumsalz **2** weiterreagiert. **2** hat zwei gleiche chirale Zentren und wird daher als *meso*-Form (*RS/SR*) und einem dazu diastereomeren Enantiomerenpaar (*SS/RR*) erhalten, die NMR-spektroskopisch unterscheidbar sind.

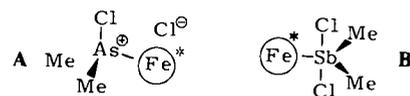


Die Instabilität von **1a** kann als Folge der ionischen Arsoniumstruktur **A** gewertet werden^[5]. **1b**, das kaum luftempfindlich ist, sich in Benzol mäßig, in Nitromethan sehr gut und unzersetzt löst, ist dagegen, wie sich in der geringen Leitfähigkeit zeigt, kovalent gebaut. Damit ist **1b** das

[*] Prof. Dr. W. Malisch, Dr. H.-A. Kaul, E. Groß
 Institut für Anorganische Chemie der Universität
 Am Hubland, D-8700 Würzburg
 Prof. Dr. U. Thewalt [*]
 Sektion für Röntgen- und Elektronenbeugung der Universität
 Oberer Eselsberg, D-7900 Ulm

[*] Röntgen-Strukturanalyse.

erste Übergangsmetall-Derivat des fünfwertigen und fünfbindigen Antimons, an das drei verschiedene Substituenten gebunden sind.



Die Röntgen-Strukturanalyse von **1b** (Fig. 1) zeigt zwei unabhängige Moleküle mit nahezu gleicher Konformation. In ihnen nehmen im Einklang mit der Polaritätsregel^[7] die chirale Ferriogruppe und die beiden Methylgruppen die äquatorialen, die elektronegativeren Chloratome die axialen Positionen am trigonal-bipyramidale konfigurierten Sb-Atom ein. Während die SbC-Abstände von **1b** mit denen bekannter Sb^V-Verbindungen gut übereinstimmen, sind die SbCl-Abstände deutlich länger [in Me₃SbCl₂^[10]: 2.13 (Sb—C) bzw. 2.49 Å (Sb—Cl)]. Der hohe Raumbedarf der Cp(CO)(Me₃P)Fe-Gruppe bedingt eine starke Aufweitung der FeSbCl- und eine Verengung der FeSbCH₃-Winkel gegenüber dem Idealwert von 90 bzw. 120°.

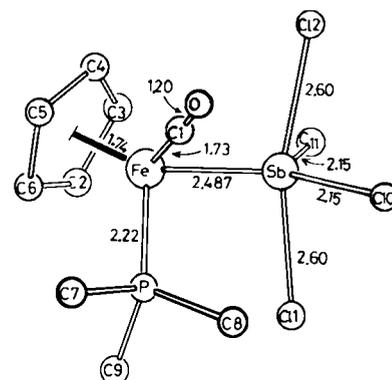


Fig. 1. Molekülstruktur von **1b** im Kristall. Die Bindungslängen (Å) sind die Mittelwerte für zwei kristallographisch unabhängige Moleküle.

1b repräsentiert das erste gesicherte Beispiel einer einfach gebauten, Übergangsmetall-substituierten 5B-Elementverbindung mit der Koordinationszahl 5. Eine trigonal-bipyramidale Struktur war schon früher aufgrund spektroskopischer Befunde für die Stiborane Cp(CO)₃M—SbMe₂Br₂ (M=Mo, W) vorgeschlagen worden^[17]. Da die diastereotopen Methylgruppen in **1b** nur ein ¹H-NMR-Signal geben, läßt sich nicht entscheiden, ob die Struktur **B** auch in Lösung existiert. Nach den bisherigen Erfahrungen ist eine schnelle Konfigurationsumkehr am Metall nicht die Ursache dieses NMR-Befundes; er läßt sich nur durch einen raschen Pseudorotationsprozeß am Antimon oder eine zufällige NMR-Äquivalenz der Methylgruppen erklären.

Eingegangen am 5. März 1982 [Z 114]

Das vollständige Manuskript dieser Zeitschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1281–1288

- [1] Übergangsmetall-substituierte Phosphane, Arsane und Stibane, 31. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom Fonds der Chemischen Industrie und der Hoechst AG unterstützt. – 30. Mitteilung: A. Meyer, A. Hartl, W. Malisch, *Z. Naturforsch.*, im Druck.
 [2] H.-A. Kaul, D. Greißinger, M. Luksza, W. Malisch, *J. Organomet. Chem.* 228 (1982) C 29.
 [3] R. Janta, W. Malisch, *Z. Naturforsch.* B 35 (1980) 1207.
 [7] R. J. Gillespie, *J. Chem. Educ.* 47 (1970) 18.
 [10] A. F. Wells, *Z. Kristallogr.* 99 (1938) 367.
 [17] W. Malisch, P. Panster, *Angew. Chem.* 86 (1974) 708; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13 (1974) 670.