

- [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 ^{13}C -NMR-Spektren von **4b** sind ebenfalls mit der C_2 -Symmetrie zu vereinbaren: $\delta^1\text{H}=0.3$; $\delta^{13}\text{C}=4.2$ (q), $^1J_{\text{PC}}+^4J_{\text{PC}}=4.8$ Hz (30proz. in CD_2Cl_2 , TMS int.).
 [4] ^{31}P -NMR: $\delta=76.5$, 7.5 , $J_{\text{PP}}=215$ Hz (bevorzugtes Stereoisomer).

Redoxreaktionen eines Ferrio-arsans und -stibans mit Chlorphosphanen: Synthese eines Diferrio-arsoniumchlorids 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 $\text{Cp}(\text{CO})(\text{Me}_3\text{P})\text{Fe}-\text{EMe}_2$ ($\text{E}=\text{As}, \text{Sb}$) zeigt das trivalente Arsen- bzw. Antimonatom ausgeprägten Lewis-Base-Charakter; so lassen sich diese Verbindungen mit Alkylhalogeniden quaternisieren, wobei Salze mit den chiralen Kationen $[\text{Cp}(\text{CO})(\text{Me}_3\text{P})\text{Fe}-\text{EMe}_2\text{R}]^{\oplus}$ entstehen^[2]. Die Umsetzung mit den Chlorphosphanen Ph_2PCl 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

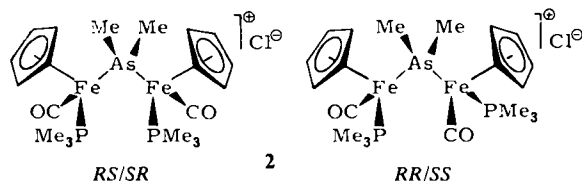
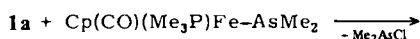


$\text{R} = \text{Ph}, \text{Me}$

1a, $\text{E} = \text{As}$

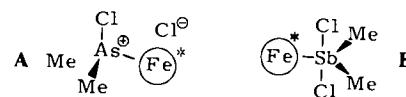
1b, $\text{E} = \text{Sb}$

Chlorphosphanen entstehen die Diphosphate $(\text{RPhP})_2$. **1b** ist unter Normalbedingungen stabil, **1a** hingegen nur ein kurzlebiges Intermediat, das sofort unter $\text{Me}_2\text{AsCl}/\text{Cp}(\text{CO})(\text{Me}_3\text{P})\text{Fe}-\text{AsMe}_2$ -Austausch zum Diferrio-arsoniumsalz **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^[3]. **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

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-bipyramidal 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 Me_3SbCl_2 ^[10]: 2.13 (Sb—C) bzw. 2.49 Å (Sb—Cl)]. Der hohe Raumbedarf der $\text{Cp}(\text{CO})(\text{Me}_3\text{P})\text{Fe}$ -Gruppe bedingt eine starke Aufweitung der FeSbCl - und eine Verengung der FeSbCH_3 -Winkel gegenüber dem Idealwert von 90 bzw. 120°.

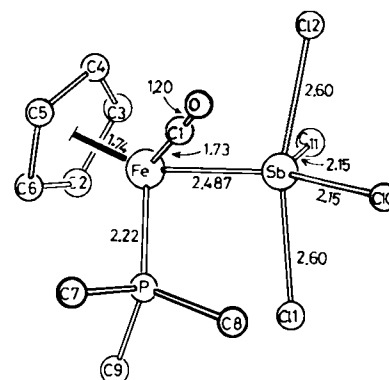


Fig. 1. Molekülstruktur von **1b** im Kristall. Die Bindungslängen (Å) sind die Mittelwerte für zwei kristallographisch unabhängige Moleküle.

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 $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{M}-\text{SbMe}_2\text{Br}_2$ ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$) 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 Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1281–1288

[*] 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.

- [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.
 [5] 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.