

Abfangreaktionen für Arsiniden- und Stibiniden-Komplexe: Addition von Lewisbasen an $[(\text{CO})_5\text{M}]_2\text{XR}$ ($\text{X} = \text{As}, \text{Sb}$; $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$)

Beate Sigwarth, Ute Weber, Laszlo Zsolnai und Gottfried Huttner*

Lehrstuhl für Synthetische Anorganische Chemie, Fakultät der Chemie der Universität Konstanz,
Postfach 5560, D-7750 Konstanz

Eingegangen am 22. August 1984

Komplexe $[(\text{CO})_5\text{M}]_2\text{XR}$ ($\text{X} = \text{As}, \text{Sb}$), in denen die Sextettliganden $\text{R}-\bar{\text{X}}$ durch π -Wechselwirkung mit den 16-Elektronenfragmenten $(\text{CO})_5\text{M}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) stabilisiert sind, bilden mit Lewisbasen LB stabile Addukte $[(\text{CO})_5\text{M}]_2\text{X(R)B}$. Die Adduktbildung kann zum Nachweis des intermediären Auftretens von nicht isolierbaren Arsiniden- und Stibiniden-Komplexen $[(\text{CO})_5\text{M}]_2\text{XR}$ eingesetzt werden. Auf diese Weise gelingt es zu zeigen, daß bei Reaktionen von $\text{Na}_2\text{M}_2(\text{CO})_{10}$ mit RXCl_2 stets Arsiniden- bzw. Stibiniden-Komplexe gebildet werden, die sich als stabile Addukte mit Lewisbasen wie PR_3 , P(OMe)_3 , Thioharnstoff, RNH_2 und THF isolieren lassen. Synthese und Eigenschaften solcher Addukte werden besprochen. Ihr Bau wird durch Kristallstrukturen von **1i**, **3b** und **5a** belegt.

Trapping of Arsinidene and Stibinidene Intermediates: Addition of Lewis Bases to $[(\text{CO})_5\text{M}]_2\text{XR}$ ($\text{X} = \text{As}, \text{Sb}$; $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$)

The compounds $[(\text{CO})_5\text{M}]_2\text{XR}$ ($\text{X} = \text{As}, \text{Sb}$) which contain the sextett ligand $\text{R}-\bar{\text{X}}$ stabilised by π -interaction with the 16 electron fragments $(\text{CO})_5\text{M}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) form stable adducts $[(\text{CO})_5\text{M}]_2\text{X(R)B}$ with lewis bases LB . The formation of adducts may be used to demonstrate the intermediate existence of non-isolable arsinidene and stibinidene complexes $[(\text{CO})_5\text{M}]_2\text{XR}$. By this method it is shown that $\text{Na}_2\text{M}_2(\text{CO})_{10}$ reacts with RXCl_2 to give arsinidene and stibinidene complexes in any case. These compounds may be isolated as stable adducts by lewis bases such as PR_3 , P(OMe)_3 , thiourea, RNH_2 , and THF. Syntheses and properties of adducts of this type are discussed here. The structure is documented by X -ray analyses of **1i**, **3b**, and **5a**.

In Übergangsmetallkomplexen, welche nitrenhomologe Teilchen $\text{R}-\bar{\text{X}}$ [$\bar{\text{X}} = \text{P}^{(1)}, \text{As}^{(2)}, \text{Sb}^{(3)}$] als Brückenliganden zwischen zwei 16-Elektronenkomplexfragmenten L_6M enthalten, wird das Elektronendefizit am Zentrum X des Sextettliganden $\text{R}-\bar{\text{X}}$ notwendig durch $\text{M}_{(\text{dt})}$ -Hauptgruppenelement $_{(\text{pr})}$ -Mehrfachbindung ausgeglichen. Charakteristikum solcher Komplexe ist neben der auf das konjugierte 3-Zentren-4 π -System $\text{M} \equiv \text{X} \equiv \text{M}$ zurückzuführenden intensiven Färbung²⁻⁴⁾ und der trigonal-planaren Koordination des Hauptgruppenelements mit jeweils durch Mehrfachbindungsanteile verkürzten $\text{M}-\text{X}$ -Bindungen^{2,3,5)} ihre für das trigonal-planar koordinierte X -Zentrum spezifische hohe Reaktivität⁶⁾, welche die Darstellung der Verbindungen oft erschwert.

Mit Antimon als Zentralelement X ist die Isolierung solcher Verbindungen besonders schwierig, so daß bisher nur wenige Stibiniden-Komplexe bekannt geworden sind³⁾. Reaktionen, bei denen Stibiniden-Komplexe im Sinne reduktiver Enthaloxygenierungen gebildet werden könnten, weisen oft mit dem Auftreten intensiv farbiger Zwischenprodukte auf deren intermediäres Auf-

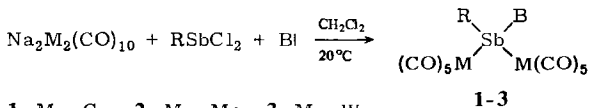
treten hin, ohne daß jedoch – auch bei tiefen Temperaturen – die farbigen Verbindungen isoliert und vollständig charakterisiert werden könnten. Nur in einigen Fällen, insbesondere mit sperrigen Substituenten am Antimon, führen Reaktionen wie die Umsetzung von $t\text{BuSbCl}_2$ mit $\text{Na}_2\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}$ zu isolierbaren Stibinidenkomplexen $[(\text{CO})_5\text{Cr}]_2\text{Sb}t\text{Bu}^3$. Mit MeSbCl_2 kann dagegen bei Raumtemperatur die intermediäre Bildung von $[(\text{CO})_5\text{Cr}]_2\text{SbMe}$ nicht einmal an der Farbe des Zwischenproduktes erkannt werden; die Umsetzung von MeSbCl_2 mit $\text{Na}_2\text{W}_2(\text{CO})_{10}$ führt immerhin zur Bildung eines intensiv farbigen Zwischenproduktes, das jedoch wegen seiner Unbeständigkeit nicht isoliert werden kann.

Daß bei all diesen Reaktionen Stibinidenkomplexe $[\text{L}_n\text{M}]_2\text{SbR}$ als Zwischenprodukte auftreten, läßt sich durch Abfangreaktionen nachweisen: In den Komplexen $[\text{L}_n\text{M}]_2\text{XR}$ ist das Elektronen-defizit am Sextetteilchen $\text{R} - \text{X}$ durch Rückbindung aus gefüllten Metallorbitalen zwar partiell ausgeglichen^{2,5}), jedoch machen sowohl die Unterkoordination des trigonal-planar umgebenen X als auch die Schwäche der $\text{M} \cdots \text{X}(\pi)$ -Bindung X zu einem stark elektrophilen Zentrum. Lewisbasen LB reagieren daher mit $[\text{L}_n\text{M}]_2\text{XR}$ unter Bildung von Addukten $[\text{L}_n\text{M}]_2\text{X(R)B}$, in welchem X vierfach koordiniert ist und sein Elektronendefizit durch die Wechselwirkung mit der Lewisbase ausgeglichen ist⁶). Solche Lewisbasen-Addukte sind wesentlich beständiger als die Eduktkomplexe $[\text{L}_n\text{M}]_2\text{XR}$. Ihre Bildung aus $[\text{L}_n\text{M}]_2\text{XR}$ mit LB wurde dort, wo $[\text{L}_n\text{M}]_2\text{XR}$ isoliert werden kann, als charakteristische Reaktion für die Spezies $[\text{L}_n\text{M}]_2\text{XR}$ erkannt⁶).

Wir beschreiben hier die Synthese von Addukten des Typs $[\text{L}_n\text{M}]_2\text{X(R)B}$ mit $\text{X} = \text{As}, \text{Sb}$. Neben einigen Adduktbildungsreaktionen von Arsinidenkomplexen wird im folgenden vor allem die Anwendung der Bildung stabiler Addukte als Abfangreaktion für intermediär gebildete Stibinidenkomplexe diskutiert. Bei der Auswahl der Lewisbasen konnte auf Ergebnisse zurückgegriffen werden, die am System der meist stabileren homologen Arsinidenkomplexe erhalten worden waren.

Derivate von Stibinidenkomplexen

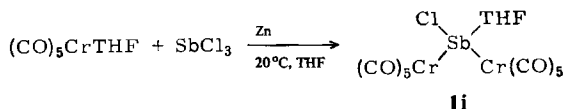
Die Umsetzung von $\text{Na}_2\text{M}_2(\text{CO})_{10}$ mit RSbCl_2 führte bisher nur mit $\text{M} = \text{Cr}$ und $\text{R} = \text{Cl}$ oder $t\text{Bu}$ zu isolierbaren und bei Raumtemperatur stabilen Stibinidenkomplexen $[(\text{CO})_5\text{Cr}]_2\text{SbR}^3$. Führt man solche Reaktionen hingegen in Gegenwart von Phosphanen oder N,N' -Dimethylthioharnstoff als Lewisbasen LB durch, so werden in allen untersuchten Reaktionssystemen die Addukte $[(\text{CO})_5\text{M}]_2\text{Sb(R)B}$ (1–3) in guten Ausbeuten als kristalline gelbe bis orangefarbene Substanzen erhalten, welche im festen Zustand bei Raumtemperatur auch über Stunden an Luft stabil sind.



1	a	b	c	d	e	f	g	h	2a
R	Cl	Me	$t\text{Bu}$	Ph	Cl	Me	$t\text{Bu}$	Ph	Cl
B	PPh_3	PPh_3	PPh_3	$\text{P}(n\text{Bu})_3$	$\text{SC}(\text{NHCH}_3)_2$	$\text{SC}(\text{NHCH}_3)_2$	$\text{SC}(\text{NHCH}_3)_2$	$\text{SC}(\text{NHCH}_3)_2$	PPh_3

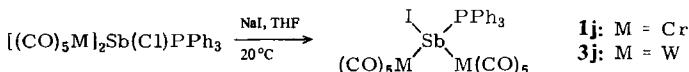
3	a	b	c	d	e	f	g	h	i
R	Cl	Me	$t\text{Bu}$	Ph	Ph	Cl	Me	$t\text{Bu}$	Ph
B	PPh_3	PPh_3	PPh_3	PPh_3	$\text{P}(n\text{Bu})_3$	$\text{SC}(\text{NHCH}_3)_2$	$\text{SC}(\text{NHCH}_3)_2$	$\text{SC}(\text{NHCH}_3)_2$	$\text{SC}(\text{NHCH}_3)_2$

Ein weiterer Zugang zu Verbindungen vom Typ **1** ist die reduktive Enthaloxygenierung von SbCl_3 in Gegenwart vom $(\text{CO})_5\text{CrTHF}$ als Komplexbildner.



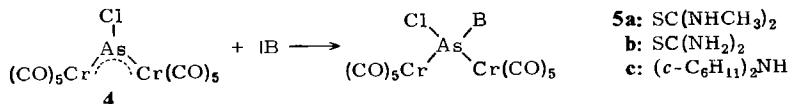
Diese Reaktionsweise führt mit AsCl_3 schon ohne Zusatz von Zink – als Reduktionsmittel wirkt in diesem Fall $(\text{CO})_5\text{CrTHF}$ – zunächst ebenfalls zur gelben THF-Lösung des Addukts $[(\text{CO})_5\text{Cr}]_2\text{As}(\text{Cl})\text{THF}$; in diesem Fall verliert das Addukt jedoch schon beim Abziehen des Lösungsmittels bei 20°C den THF-Liganden und geht in den tieffarbigen Arsinidenkomplex $[(\text{CO})_5\text{Cr}]_2\text{AsCl}^{(6b)}$ über. Aus **1i** dagegen wird unter diesen Bedingungen kein $[(\text{CO})_5\text{Cr}]_2\text{SbCl}$ freigesetzt, obwohl diese Verbindung auf anderem Weg als bei 20°C stabiler blaugrünfarbener Komplex erhalten werden konnte³⁾. Im Stibinidenkomplex $[\text{L}_n\text{M}]_2\text{SbR}$ ist demnach der Lewis-säurecharakter des trigonal-planar koordinierten Hauptgruppenelements noch stärker ausgeprägt als im Arsinidenkomplex $[\text{L}_n\text{M}]_2\text{AsR}$.

Die Antimonchloridfunktion von **1a** und **3a** erlaubt Reaktionen, die zum Teil zu Stibinidenkomplexen wie $[\text{L}_n\text{M}]_2\text{Sb}-\text{MCp}(\text{CO})_3$ [$\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$] mit trigonal von drei Metallen koordiniertem Antimon führen⁷⁾ oder, wie die Reaktion mit Natriumiodid, unter Substitution des Chloridliganden im Addukt unter Bildung von **1j**, **3j** verlaufen.



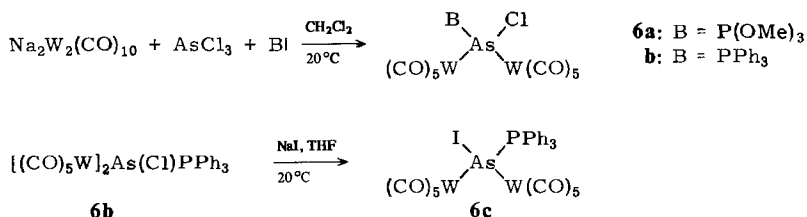
Derivate von Arsinidenkomplexen

Von Arsinidenkomplexen wurden schon früher mit phosphorzentrierten Lewisbasen wie auch Halogenid- und Pseudohalogenid-Anionen als Nucleophilen Addukte erhalten⁶⁾. Als weitere sehr gut geeignete Nucleophile wurden Thioharnstoff bzw. sein N,N' -Dimethylderivat eingesetzt.



Während die weiche Base Thioharnstoff sehr beständige Addukte **5a**, **b** liefert, sind die härteren stickstoffzentrierten Basen keine guten Adduktbildner. Nur mit dem sterisch gehinderten Dicyclohexylamin konnte ausgehend vom Arsinidenkomplex **4** das bei Raumtemperatur handhabbare **5c** erhalten werden.

Im Gegensatz zum Arsinidenkomplex **4** ist sein Wolframhomologes im freien Zustand sehr unbeständig. Ohne Zusatz einer Lewisbase bildet sich bei der Umsetzung von $\text{Na}_2\text{W}_2(\text{CO})_{10}$ mit AsCl_3 der Arsinidenkomplex $[(\text{CO})_5\text{W}]_2\text{AsCl}$ nur zu 2% neben der in größeren Mengen anfallenden sternförmigen Diarsenverbindung $[(\text{CO})_5\text{W}]_3\text{As}_2$ ⁸⁾. $[(\text{CO})_5\text{W}]_2\text{AsCl}$ kann zwar chromatographisch abgetrennt werden, jedoch gelingt es nicht, die Substanz in reiner Form zu erhalten. Zum Nachweis diente daher die Umsetzung mit $\text{P}(\text{OMe})_3$, die zu **6a** führt.



Wesentlich bessere Ausbeuten an **6** erhält man, wenn, wie im entsprechenden Antimonsystem, die Lewisbase von vornherein zugesetzt wird. Auf diese Weise entstehen 40% **6b**. Mit NaI in THF reagiert **6b** unter Halogenaustausch zu **6c**.

Spektroskopische Daten

Sämtliche Komplexe **1–3**, **5** und **6** zeigen für die (CO)₅M-Fragmente im IR-Spektrum (s. Tab. 1) mehr Banden als für zwei solche identische C_{4v}-symmetrische Fragmente zu erwarten wären. Bei den Antimonverbindungen **1–3** werden vier, bei den Arsenverbindungen **5** und **6** jeweils fünf ν_{CO}-Banden beobachtet. Die Bandenzahl läßt sich auch im Vergleich mit anderen (CO)₅ML-Komplexen sicher nicht auf eine besonders starke Verzerrung der (CO)₅M-Gruppen zurückführen, sondern deutet eher das Vorliegen mehrerer rotamerer Formen in Lösung an. Auch die Tatsache, daß bei den Antimonverbindungen nur vier, bei den Arsenverbindungen dagegen fünf ν_{CO}-Banden

Tab. 1. IR-Spektren, Bereich der ν_{CO}-Streckschwingungen^{a)}

1a	2060 (w)	2041 (m)		1948 (sb)	1924 (m)
1b	2062 (w)	2042 (m)		1939 (sb)	1915 (m)
1c	2053 (w)	2038 (m)		1935 (sb)	1912 (m)
1d	2060 (w)	2040 (m)		1935 (sb)	1915 (m)
1e	2062 (w)	2041 (m)		1948 (sb)	1925 (sh)
1f	2058 (w)	2030 (m)		1932 (sb)	1913 (sh)
1g	2052 (w)	2032 (m)		1930 (sb)	1913 (sh)
1h	2058 (w)	2036 (m)		1932 (sb)	1913 (sh)
1i	2075 (w)	2049 (s)		1975 (sb)	1963 (s)
1j	2064 (w)	2046 (m)		1953 (sb)	1925 (m)
2a	2078 (w)	2060 (m)		1960 (sb)	1930 (m)
3a	2078 (w)	2060 (m)		1952 (sb)	1925 (m)
3b	2063 (w)	2053 (m)		1938 (sb)	1912 (m)
3c	2064 (w)	2054 (m)		1937 (sb)	1912 (m)
3d	2070 (w)	2055 (m)		1939 (sb)	1912 (m)
3e	2069 (w)	2055 (m)		1936 (sb)	1912 (m)
3f	2063 (w)	2056 (m)		1946 (sb)	1925 (sh)
3g	2067 (w)	2042 (m)		1930 (sb)	1912 (sh)
3h	2067 (w)	2049 (m)		1932 (sb)	1912 (sh)
3i	2068 (w)	2052 (m)		1937 (sb)	1920 (sh)
3j	2072 (w)	2058 (m)		1952 (sb)	1924 (m)
5a	2070 (m)	2050 (m)	1984 (sh)	1952 (sb)	1927 (m)
5b	2070 (m)	2050 (w)	1985 (sh)	1953 (sb)	1927 (m)
5c	2065 (w)	2046 (m)	1984 (sh)	1950 (sb)	1920 (sh)
6a	2070 (w)	2060 (m)	1985 (mb)	1953 (sb)	1933 (mb)
6b	2077 (w)	2064 (m)	1986 (m)	1954 (sb)	1923 (m)
6c	2074 (w)	2063 (m)	1988 (mb)	1953 (sb)	1924 (mb)

^{a)} Solvens CH₂Cl₂; w = schwach, m = mittel, st = stark, b = breit, sh = Schulter.

auftreten, fügt sich in dieses Bild: Die im Vergleich zu M–Sb-Bindungen kürzeren M–As-Bindungsabstände führen zu einer stärkeren Behinderung der Rotation und damit zur spektroskopischen Erfassung von Rotationsisomeren, die im Fall der Antimonverbindungen im Rotamerengleichgewicht kaum vorkommen.

Tab. 2. ^1H - und ^{31}P -FT-NMR-Daten der Verbindungen 1–3, 5 und 6

	$\delta^1\text{H}$, ppm ^{a)}	$\delta^{31}\text{P}$, ppm ^{b)}
1a	—	–24.68
1b	7.5–8.1 (M, 15H); 1.89 (S, 3H)	–21.99
1c	7.19–7.76 (M, 15H); 1.8 (S, 9H)	–29.87
1d	7.49–8.1 (M, 5H); 0.8–1.6 (M, 27H)	–27.77
1e	3.27 (S, NCH_3); 8.6 (S, NH)	—
1f	3.18 (S, NCH_3); 8.26 (S, NH); 2.2 (S, SbMe)	—
1g	3.13 (S, NCH_3); 8.40 (S, NH); 1.73 (S, Sb- <i>t</i> Bu)	—
1h	3.03 (S, NCH_3); 8.31 (S, NH); 8.14–7.99 (2H), 7.64–7.5 (3H)	—
1j	—	–40.65
2a	—	–26.81
3a	—	–34.72
3b	7.5–8.1 (M, 15H); 2.05 (S, 3H)	–38.67
3c	7.3–7.9 (M, 15H); 1.7 (S, 9H)	–42.62
3d	—	–37.95
3e	7.4–8.1 (M, 5H); 0.8–1.6 (M, 27H)	–32.39
3f	3.28 (S, NCH_3); 8.55 (S, NH)	—
3g	3.1 (S, NCH_3); 8.2 (S, NH); 2.53 (S, SbMe)	—
3h	3.13 (S, NCH_3); 8.2 (S, NH); 1.72 (S, Sb- <i>t</i> Bu)	—
3i	3.11 (S, NCH_3); 8.36 (S, NH); 8.19–7.99 (2H), 7.79–7.5 (3H)	—
3j	—	–49.26
5a	3.24 (S, NCH_3); 8.1 (S, NH)	—
6a	—	11.0
6b	—	1.9
6c	—	–13.1

^{a)} In $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 2.04 ppm. — ^{b)} In CH_2Cl_2 bei 0°C.

Die ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen 1–3 und 5a (siehe Tab. 2) lassen die organischen Reste zweifelsfrei erkennen. Bemerkenswert ist die für die *N,N'*-Dimethylthioharnstoffaddukte 1e–h, 3f–i und 5a jeweils beobachtete Tieffeldverschiebung aller Signale im Vergleich zum freien *N,N'*-Dimethylthioharnstoff. In einem einfachen Bild entspricht diese Tieffeldverschiebung dem Ladungstransfer von der Lewisbase $\text{SC}(\text{NHCH}_3)_2$ zum koordinativ ungesättigten Hauptgruppenelement des Stibiniden- oder Arsinidenkomplexes.

In den ^{31}P -NMR-Spektren (s. Tab. 2) der Phosphanaddukte 1a–d, j, 2a, 3a–e, j, und 6b, c findet man das Resonanzsignal um maximal 50 ppm gegenüber dem Signal der freien Lewisbase verschoben ($\delta\text{PPH}_3 = -6$; $\delta\text{P}(\text{OMe})_3 = 140^9$). Die Verschiebung ist für die Arsenkomplexe 6b und c deutlich kleiner als für die Antimonkomplexe 1–3.

Unter der Annahme, daß die Lage des ^{31}P -NMR-Signals durch die Elektronendichte am Phosphor bestimmt würde, müßte man für die Addukte, in denen Ladung vom lewisbasischen Phosphor auf das Hauptgruppenelement Antimon bzw. Arsen abgegeben wurde, Tieffeldverschiebung erwarten. Tatsächlich beobachtet man jedoch nur bei 6b ein nahezu unverschobenes Phosphorsignal, alle anderen Komplexe weisen deutliche Hochfeldverschiebungen auf, die (s. Tab. 2) bei den Antimon-Komplexen deutlich größer als bei den Arsenderivaten sind. Die Ver-

schiebung läuft also nicht mit der erwarteten Elektronendichteveränderung am Phosphor parallel. Aus den beobachteten Phosphorspektren kann man daher kaum Aussagen über die Ladung am Phosphorzentrum ableiten. Auch für Tetra-*tert*-butylphosphoniumhalogenide findet man nur sehr geringe ^{31}P -NMR-Verschiebungen relativ zu Tri-*tert*-butylphosphanen¹⁰⁾. Vom Bereich her stimmt die Lage des ^{31}P -Resonanzsignals in **1–3** bzw. **6b** und **c** mit den für die chemisch verwandten Iminotriphenylphosphorane¹¹⁾ beobachteten Werten überein: Die Ligandengruppierungen $\text{R}_3\text{P} - \text{SbR}'$ in **1–3** und $\text{R}_3\text{P} - \text{AsX}$ in **6** lassen sich ja als komplexstabilisierte Stibiniden- bzw. Arsinidenphosphorane^{6a)} auffassen.

Röntgenstrukturanalysen*)

Kristalle der Verbindungen **1i**, **3b** und **5a** wurden durch Abkühlen von $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Pentanol-Lösungen erhalten. Zur Strukturanalyse wurden jeweils möglichst symmetrische Spaltstücke mit maximalem Durchmesser von 0,3 mm verwendet. Die Messung der Beugungsdaten erfolgte auf einem P3-Diffraktometer (Nicolet-SYNTeX).

Meßbedingungen: Mo- K_α $\lambda = 71,069$ pm, Graphitmonochromator, ω -scan, $\Delta\omega = 1^\circ$, $1 \leq \dot{\omega} \leq 29,3^\circ \text{ min}^{-1}$, $T = 208$ K (**1i**), 238 K (**3b**) und 233 K (**5a**); die Zellkonstanten wurden durch Anpassung an wenigstens 12 Beugungswinkel ($2\theta \geq 15^\circ$) mit Standardabweichung von weniger als 1‰ bestimmt. Die Lösung (direkte Methoden) und Verfeinerung der Strukturen erfolgte mit dem Programmsystem SHELXTL¹²⁾ für **3b**, mit EXTL für **1i** und **5a**. Absorptionskorrekturen wurden nicht vorgenommen. Für **1i** und **5a** wurden die Wasserstoffatome bei der Verfeinerung in den berechneten Lagen mitgeführt.

Kristalldaten

1i: $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{ClCr}_2\text{O}_{11}\text{Sb}$, Molmasse 613.35; $a = 2336(3)$, $b = 684.6(5)$, $c = 1963.1(3)$ pm, $\beta = 140.21(7)^\circ$, Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 4$, $V = 2008 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $d_{\text{ber}} = 2.03 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 26.5 \text{ cm}^{-1}$, 2282 unabhängige Reflexe ($I \geq 2\sigma$), $R_1 = 0.035$, $R_2 = 0.042$

3b: $\text{C}_{29}\text{H}_{18}\text{O}_{10}\text{PSbW}_2$, Molmasse 1046.9; $a = 906.9(7)$, $b = 2070(1)$, $c = 1692(1)$ pm, $\beta = 98.24(1)^\circ$, Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 4$, $V = 3142 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $d_{\text{ber}} = 2.21 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 87 \text{ cm}^{-1}$, 2832 unabhängige Reflexe ($I \geq 2\sigma$), $R_1 = 0.050$, $R_2 = 0.070$

5a: $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{AsClCr}_2\text{N}_2\text{O}_{10}\text{S}$, Molmasse 598.6; $a = 1407.2(6)$, $b = 1624(1)$, $c = 1921(1)$ pm, Raumgruppe $Pbca$, $Z = 8$, $V = 4389 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $d_{\text{ber}} = 1.78 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 28.7 \text{ cm}^{-1}$, 1605 unabhängige Reflexe ($I \geq 2\sigma$), $R_1 = 0.048$, $R_2 = 0.058$

Ausgewählte Abstände und Winkel enthält Tab. 3; Tab. 4 gibt die Atomkoordinaten wieder; Abb. 1 zeigt die Molekülstrukturen.

Die drei strukturanalytisch charakterisierten Verbindungen zeigen den gleichen prinzipiellen Aufbau wie das früher beschriebene Addukt $[(\text{CO})_5\text{Cr}]_2\text{As}(\text{Cl})\text{PPh}_3$ ^{6a)}. Die Hauptgruppenelemente Antimon bzw. Arsen sind vierfach koordiniert.

Das Elektronendefizit des trigonal-planar koordinierten Antimons bzw. Arsens in Stibiniden- bzw. Arsinidenkomplexen wird durch die Lewisbase aufgefüllt. Die As–Cr-Abstände in **5a** sind wie in $[(\text{CO})_5\text{Cr}]_2\text{As}(\text{Cl})\text{PPh}_3$ mit rund 245 pm erheblich länger als der entsprechende Abstand in der Stammverbindung $[(\text{CO})_5\text{Cr}]_2\text{AsCl}$ (232 pm)^{2d)}. Diese Verlängerung ist zu erwarten, wenn die Elektronendichte am Arsenatom nicht mehr durch π -Wechselwirkung mit den Metallen^{2,4)}, sondern durch die Lewisbase ausgeglichen wird. Ganz entsprechend zeigt **1i** mit 254 pm einen Sb–Cr-

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51034, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

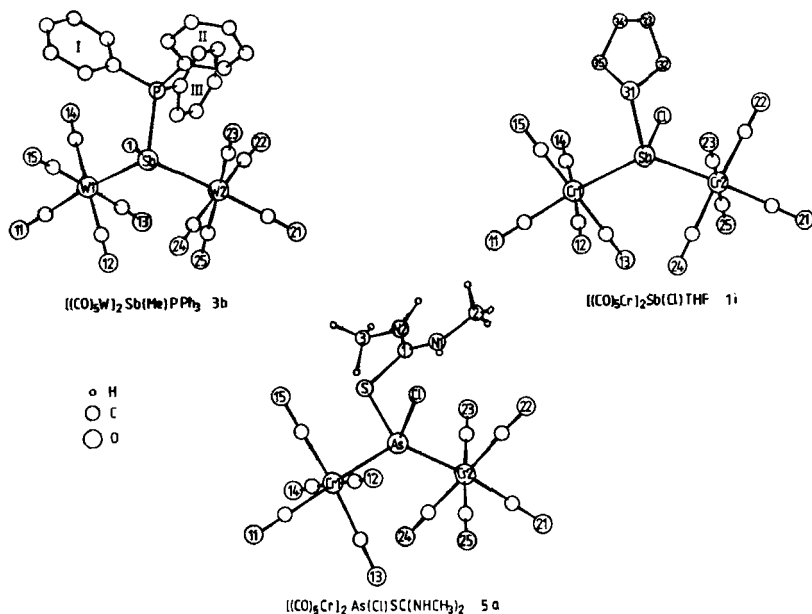


Abb. 1. Ansichten der Verbindungen 1i, 3b und 5a

Tab. 3. Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel (Grad) der Verbindungen 1i, 3b und 5a (Standardabweichung in Einheiten der letzten Dezimale)

<u>1i</u>			
Sb-Cr ₁	254.3 (1)	Cr ₁ -Sb-Cr ₂	133.9 (4)
Sb-Cr ₂	255.1 (1)	O-Sb-Cr ₁	111.1 (1)
Sb-Cl	240.4 (2)	O-Sb-Cr ₂	106.6 (1)
Sb-O _{THF}	223.6 (5)	O-Sb-Cl	84.8 (1)
Cr-CO _{ax}	188.6 (7)–187.6 (7)	Cl-Sb-Cr ₁	101.9 (1)
Cr-CO _{eq}	188.6 (6)–191.7 (6)	Cl-Sb-Cr ₂	107.1 (1)
<u>3b</u>			
Sb-W ₁	278.8 (3)	W ₁ -Sb-W ₂	127.4 (1)
Sb-W ₂	279.2 (3)	P-Sb-W ₁	109.0 (1)
Sb-P	259.4 (6)	P-Sb-W ₂	108.9 (1)
Sb-C ₁	226 (2)	P-Sb-C ₁	92.0 (5)
W-CO _{ax}	203 (3)	C ₁ -Sb-W ₁	104.0 (4)
W-CO _{eq}	204 (3)–209 (3)	C ₁ -Sb-W ₂	109.6 (4)
<u>5a</u>			
As-Cr ₁	244.3 (2)	Cr ₁ -As-Cr ₂	128.8 (1)
As-Cr ₂	245.7 (2)	S-As-Cl	95.0 (1)
As-S	230.9 (3)	S-As-Cr ₁	99.3 (1)
As-Cl	230.3 (3)	S-As-Cr ₂	114.1 (1)
Cr-CO _{ax}	183 (1)	Cl-As-Cr ₁	106.5 (1)
Cr-CO _{eq}	186 (2)–189 (1)	Cl-As-Cr ₂	107.9 (1)

Tab. 4. Lageparameter der Verbindung **1i**, **3b** und **5a** (Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimale)

Verbindung 1i							
Atom	x/a	y/b	z/c	Atom	x/a	y/b	z/c
Cr(1)	0.09478(5)	0.3202(1)	-0.04143(6)	O(21)	0.4937(3)	0.3173(6)	0.4274(3)
Cr(2)	0.32130(5)	0.1270(1)	0.31646(6)	C(22)	0.3723(4)	0.1049(9)	0.4501(5)
Sb	0.24791(2)	0.19512(5)	0.13441(2)	O(22)	0.4041(3)	0.0943(7)	0.5320(3)
Cl	0.34617(9)	0.4093(2)	0.1626(1)	C(23)	0.2745(4)	0.3708(9)	0.2992(5)
C(11)	-0.0170(4)	0.4328(9)	-0.1648(5)	O(23)	0.2448(4)	0.5182(7)	0.2889(4)
O(11)	-0.0837(3)	0.5023(8)	-0.2394(3)	C(24)	0.2158(4)	0.0019(8)	0.2512(5)
C(12)	0.0525(4)	0.2656(9)	0.0093(5)	O(24)	0.1531(3)	-0.0743(7)	0.2143(4)
O(12)	0.0259(3)	0.2415(8)	0.0380(4)	C(25)	0.3661(4)	-0.1222(9)	0.3316(4)
C(13)	0.0529(4)	0.0702(8)	-0.1101(4)	O(25)	0.3936(3)	-0.2720(6)	0.3423(4)
O(13)	0.0279(3)	-0.0764(7)	-0.1508(3)	O(31)	0.2974(2)	-0.0344(6)	0.1079(3)
C(14)	0.1361(4)	0.5648(9)	0.0274(5)	C(32)	0.2568(5)	-0.0618(13)	0.0041(5)
O(14)	0.1625(3)	0.7134(6)	0.0695(4)	C(33)	0.3245(5)	-0.1582(12)	0.0242(6)
C(15)	0.1380(4)	0.3853(9)	-0.0903(5)	C(34)	0.4102(4)	-0.0829(14)	0.1312(6)
O(15)	0.1645(3)	0.4269(8)	-0.1179(3)	C(35)	0.3932(4)	-0.0731(9)	0.1894(4)
C(21)	0.4297(4)	0.2481(9)	0.3859(5)				

Verbindung 3b **							
Atom	x/a	y/b	z/c	Atom	x/a	y/b	z/c
W(1)	0.6936(1)	0.26512(2)	0.84972(2)	O(24)	0.414(2)	0.3913(9)	0.649(1)
W(2)	0.2214(1)	0.26298(5)	0.64888(6)	C(25)	0.101(3)	0.177(1)	0.649(1)
Sb(1)	0.493(2)	0.21294(7)	0.72154(9)	O(25)	0.036(2)	0.1319(9)	0.651(1)
P(1)	0.4626(7)	0.090(3)	0.7456(4)	C(31)	0.357(2)	0.051(1)	0.662(1)
C(1)	0.643(2)	0.1947(8)	0.628(1)	C(32)	0.253(3)	0.002(1)	0.672(2)
C(11)	0.617(3)	0.205(1)	0.935(1)	C(33)	0.175(3)	-0.031(1)	0.607(2)
O(11)	0.586(2)	0.1725(9)	0.985(1)	C(34)	0.197(3)	-0.014(1)	0.531(2)
C(12)	0.849(3)	0.202(1)	0.824(2)	C(35)	0.291(4)	0.035(2)	0.516(2)
O(12)	0.942(2)	0.172(1)	0.808(1)	C(36)	0.373(3)	0.059(1)	0.504(2)
C(13)	0.751(3)	0.329(1)	0.767(2)	C(41)	0.639(3)	0.048(1)	0.765(1)
O(13)	0.790(2)	0.3634(9)	0.723(1)	C(42)	0.726(2)	0.054(1)	0.838(1)
C(14)	0.530(3)	0.334(1)	0.869(2)	C(43)	0.867(3)	0.025(1)	0.857(2)
O(14)	0.451(2)	0.3738(9)	0.878(1)	C(44)	0.913(3)	-0.015(1)	0.795(2)
C(15)	0.836(3)	0.306(1)	0.935(2)	C(45)	0.828(4)	-0.022(2)	0.722(2)
O(15)	0.919(2)	0.329(1)	0.982(1)	C(46)	0.687(3)	0.011(1)	0.703(2)
C(21)	0.277(3)	0.235(1)	0.540(2)	C(51)	0.370(3)	0.078(1)	0.834(2)
O(21)	0.306(2)	0.221(1)	0.479(1)	C(52)	0.282(3)	0.126(1)	0.857(1)
C(22)	0.042(3)	0.312(1)	0.592(2)	C(53)	0.213(3)	0.116(1)	0.927(1)
O(22)	-0.056(2)	0.337(1)	0.560(1)	C(54)	0.233(3)	0.060(1)	0.967(2)
C(23)	0.160(3)	0.291(1)	0.756(1)	C(55)	0.316(3)	0.010(1)	0.943(2)
O(23)	0.125(2)	0.308(1)	0.816(1)	C(56)	0.388(3)	0.020(1)	0.874(2)
C(24)	0.344(3)	0.345(1)	0.650(2)				

** Ring I: C(31) - C(36)
 Ring II: C(41) - C(46)
 Ring III: C(51) - C(56)

Verbindung 5a							
Atom	x/a	y/b	z/c	Atom	x/a	y/b	z/c
Cr(1)	0.3359(1)	0.1670(1)	0.00466(9)	C(21)	0.1933(8)	0.3407(7)	0.2612(6)
Cr(2)	0.2173(1)	0.2525(1)	0.20503(8)	O(21)	0.1775(6)	0.3977(5)	0.2964(5)
As	0.26278(7)	0.14788(6)	0.11890(5)	C(22)	0.2567(8)	0.1913(7)	0.2813(6)
S	0.1411(2)	0.0598(2)	0.0880(1)	O(22)	0.2782(6)	0.1521(5)	0.3308(5)
Cl	0.3510(2)	0.0487(2)	0.1753(2)	C(23)	0.0936(8)	0.2114(7)	0.2202(6)
C(11)	0.3927(8)	0.1822(7)	-0.0803(6)	O(23)	0.0184(6)	0.1872(5)	0.2306(4)
O(11)	0.4263(6)	0.1927(5)	-0.1355(5)	C(24)	0.1708(7)	0.3135(7)	0.1291(6)
C(12)	0.4543(9)	0.1449(8)	0.0448(7)	O(24)	0.1410(6)	0.3506(5)	0.0832(6)
O(12)	0.5263(7)	0.1300(6)	0.0711(5)	C(25)	0.3426(7)	0.2931(6)	0.1936(6)
C(13)	0.3569(8)	0.2778(7)	0.0215(6)	O(25)	0.4170(5)	0.3206(5)	0.1877(4)
O(13)	0.3710(6)	0.3485(6)	0.0292(5)	C(1)	-0.0842(8)	0.5264(4)	0.3357(6)
C(14)	0.2166(8)	0.1915(7)	-0.0334(6)	N(1)	-0.1345(6)	0.5178(5)	0.2786(4)
O(14)	0.1432(6)	0.2061(5)	-0.0579(5)	N(2)	0.0056(6)	0.5077(5)	0.3384(4)
C(15)	0.3203(8)	0.0568(7)	-0.0181(6)	C(2)	-0.0932(7)	0.4969(7)	0.2095(6)
O(15)	0.3092(6)	-0.0122(5)	-0.0343(5)	C(3)	0.0643(8)	0.5173(8)	0.4013(6)

Bindungsabstand, der dem in Stibankomplexen entspricht¹³⁾, auch die Sb–W-Bindungslänge in **3b** ist mit 279 pm kaum von der verschieden, die man für andere Sb–W-Verbindungen findet ($[(\text{CO})_5\text{W}]_3\text{Sb}_2\text{Ph}_2$: Sb–W_{end-on} 276.6(4) pm)¹⁴⁾. Das Gerüst LRXM_2 (L = koordiniertes Zentrum der Lewisbase; R = Cl für **1i** und **5a** bzw. CH_3 für **3b**, X = Sb, As; M = Cr, W) zeigt in allen drei hier untersuchten Verbindungen und in der verwandten Struktur von $[(\text{CO})_5\text{Cr}]_2\text{As}(\text{Cl})\text{PPh}_3$ annähernd C_s -Symmetrie mit den Atomen L, X und R in der Spiegelebene (Tab. 3, Abb. 1). Die Winkel MXM sind jeweils größer als 120°; dennoch liegt für **5a** (Cr–As–Cr 128.8(1)°) sowie für $[(\text{CO})_5\text{Cr}]_2\text{As}(\text{Cl})\text{PPh}_3$ ^{6a)} (Cr–As–Cr 126.9(1)°) dieser Winkel noch unterhalb des sehr stark aufgeweiteten Cr–As–Cr-Winkels in der Stammverbindung $[(\text{CO})_5\text{Cr}]_2\text{AsCl}$ (138.8(1)°)^{2d)}. Übereinstimmend findet man in den Addukten **1i**, **3b** und **5a** sowie in $[(\text{CO})_5\text{Cr}]_2\text{As}(\text{Cl})\text{PPh}_3$ (89.2(1)°), RXL-Winkel um 90° (Tab. 3).

Die Ligandensysteme LXR können, sofern man nur die Donorfunktion des Liganden X betrachtet und dessen Rückbindungsfähigkeit außer Acht läßt, mit so wohlbekannten Acht-Elektronensystemen wie H_2O und dessen Elementhomologen als isolobale Spezies in Analogie gesetzt werden¹⁵⁾. Die gleichen Argumente, die zur Erklärung der Abwinkelung in diesen Verbindungen gebraucht werden, sind daher auf die Liganden LXR übertragbar¹⁶⁾. Ist das Zentrum X elektropositiver als seine Substituenten, so führt die Abwinkelung zu einer erheblichen Stabilisierung, die zugleich mit der Ausbildung eines Hybridorbitals einhergeht, das eine gute Überlappung mit den 16-Elektronenfragmenten in den hier untersuchten Komplexen erwarten läßt.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bonn-Bad Godesberg, und dem *Fonds der Chemischen Industrie*, Frankfurt/M., für die Unterstützung dieser Arbeit. Die Elementaranalysen wurden von Frau R. Naserke durchgeführt.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter N_2 als Schutzgas in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. Zum Filtrieren wurde Kieselgur (Firma Riedel de Häen) verwendet, das vorher im Ölpumpenvak. getrocknet und unter N_2 aufbewahrt wurde. Zur Bestrahlung diente eine Hg-Hochdrucklampe Typ TQ 150, Quarzlampen-GmbH, Hanau.

IR-Spektren im ν_{CO} -Schwingungsbereich: CaF_2 -Küvetten, Zeiss IR-Gerät, Typ IMR 40. – ^1H -FT-NMR-Spektren: Bruker WP 80 FT (Standard: intern durch Lösungsmittel; Aceton 2.04 ppm rel. TMS). – ^{31}P -FT-NMR-Spektren: Bruker WP 80 FT, 32.38 MHz (Standard: $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ mit $\delta_{\text{P}(\text{OCH}_3)_3} = 139$ ppm rel. 85% H_3PO_4). – CHN-Elementaranalysen: CHN-Analysator der Firma Carlo Erba.

Ausgangskemikalien: $\text{Na}_2\text{M}_2(\text{CO})_{10}$ ¹⁷⁾; M = Cr, Mo, W; SbX_2R ¹⁸⁾; X = Cl; R = Me, *t*Bu, Ph, Cl; PR_3 ; R = Ph, *n*Bu, OCH_3 (sind im Handel erhältlich).

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Komplexe 1a–h, 2a, 3a–i, 6a und b: Zu einer Lösung von 1.44 mmol $\text{Na}_2\text{M}_2(\text{CO})_{10}$ in 30 ml Methylenchlorid werden bei 20°C unter Rühren 1.44 mmol SbX_2R bzw. AsCl_3 und 1.44 mmol PR_3 bzw. *N,N'*-Dimethylthioharnstoff gegeben. Die Lösung färbt sich orangebraun und wird noch 3 h bei 20°C gerührt. Sie wird auf Kieselgur aufgezogen und filtriert. Mit Toluol/Methylenchlorid (1:2) wird das Addukt als orangefarbene Zone eluiert. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand aus Methylenchlorid/*n*-Pentan umkristallisiert. Die Produkte fallen als gelbe bzw. orangefarbene mikrokristalline Pulver an (Tab. 5).

Tab. 5. Daten zu den Verbindungen 1, 2, 3 und 6

Name	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H N	Ausb. mg (%)	Schmp. °C, Zers.
μ -(Chlorstibiniden)bis(pentacarbonylchrom) · Triphenylphosphan (1a)	$C_{28}H_{15}ClCr_2O_{10}PSb$ (803.6)	Ber. 41.81 1.87 Gef. 42.09 1.77	521 (45)	140
μ -(Methylstibiniden)bis(pentacarbonylchrom) · PPh_3 (1b)	$C_{29}H_{18}Cr_2O_{10}PSb$ (783.2)	Ber. 44.44 2.30 Gef. 44.84 2.06	395 (35)	137
μ -(<i>tert</i> -Butylstibiniden)bis(pentacarbonylchrom) · PPh_3 (1c)	$C_{32}H_{24}Cr_2O_{10}PSb$ (823.3)	Ber. 46.53 2.91 Gef. 46.37 3.07	357 (30)	140
μ -(Phenylstibiniden)bis(pentacarbonylchrom) · $P(nBu)_3$ (1d)	$C_{28}H_{32}Cr_2O_{10}PSb$ (785.3)	Ber. 42.79 4.08 Gef. 42.66 4.17	339 (30)	130
μ -(Chlorstibiniden)bis(pentacarbonylchrom) · N,N' -Dimethylthioharnstoff (1e)	$C_{13}H_8ClCr_2N_2O_{10}SSb$ (645.5)	Ber. 24.17 1.24 4.34 Gef. 24.51 1.15 4.38	372 (40)	129
μ -(Methylstibiniden)bis(pentacarbonylchrom) · $SC(NHCH_3)_2$ (1f)	$C_{34}H_{11}Cr_2N_2O_{10}SSb$ (625.1)	Ber. 26.88 1.76 4.48 Gef. 27.02 1.68 4.47	351 (39)	129
μ -(<i>tert</i> -Butylstibiniden)bis(pentacarbonylchrom) · $SC(NHCH_3)_2$ (1g)	$C_{37}H_{17}Cr_2N_2O_{10}SSb$ (667.1)	Ber. 30.58 2.55 4.20 Gef. 30.84 2.66 4.23	336 (35)	132
μ -(Phenylstibiniden)bis(pentacarbonylchrom) · $SC(NHCH_3)_2$ (1h)	$C_{39}H_{13}Cr_2N_2O_{10}SSb$ (687.1)	Ber. 33.18 1.89 4.08 Gef. 33.36 1.97 4.10	564 (57)	135
μ -(Chlorstibiniden)bis(pentacarbonylmolybden) · PPh_3 (2a)	$C_{28}H_{15}ClMo_2O_{10}PSb$ (891.5)	Ber. 37.69 1.68 Gef. 38.05 1.57	103 (8)	122
μ -(Chlorstibiniden)bis(pentacarbonyl-wolfram) · PPh_3 (3a)	$C_{28}H_{15}ClO_{10}PSbW_2$ (1067.3)	Ber. 31.48 1.41 Gef. 31.57 1.24	584 (38)	140

Tab. 5 (Fortsetzung)

Name	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H N	Ausb. mg (%)	Schmp. °C, Zers.
μ -(Methylstibiniden)bis(pentacarbonyl- wolfram) \cdot PPh ₃ (3b)	C ₂₉ H ₁₈ O ₁₀ PSbW ₂ (1046.9)	Ber. 33.24 1.72 Gef. 32.95 1.69	573 (38)	143
μ -(<i>tert</i> -Butylstibiniden)bis(pentacarbonyl- wolfram) \cdot PPh ₃ (3c)	C ₃₂ H ₂₄ O ₁₀ PSbW ₂ (1089.00)	Ber. 35.26 2.20 Gef. 35.26 2.22	628 (40)	145
μ -(Phenylstibiniden)bis(pentacarbonyl- wolfram) \cdot PPh ₃ (3d)	C ₃₄ H ₂₀ O ₁₀ PSbW ₂ (1109.0)	Ber. 36.79 1.82 Gef. 36.99 1.89	479 (30)	150
μ -(Phenylstibiniden)bis(pentacarbonyl- wolfram) \cdot P(<i>n</i> Bu) ₃ (3e)	C ₂₈ H ₃₂ O ₁₀ PSbW ₂ (1049.0)	Ber. 32.03 3.05 Gef. 31.88 3.02	529 (35)	132
μ -(Chlorstibiniden)bis(pentacarbonyl- wolfram) \cdot SC(NHCH ₃) ₂ (3f)	C ₁₃ H ₈ ClN ₂ O ₁₀ SSbW ₂ (909.2)	Ber. 17.23 0.88 3.09 Gef. 17.18 0.81 3.15	537 (41)	129
μ -(Methylstibiniden)bis(pentacarbonyl- wolfram) \cdot SC(NHCH ₃) ₂ (3g)	C ₁₄ H ₁₁ N ₂ O ₁₀ SSbW ₂ (888.8)	Ber. 18.90 1.24 3.15 Gef. 19.27 1.44 3.66	602 (47)	127
μ -(<i>tert</i> -Butylstibiniden)bis(pentacarbonyl- wolfram) \cdot SC(NHCH ₃) ₂ (3h)	C ₁₇ H ₁₇ N ₂ O ₁₀ SSbW ₂ (930.9)	Ber. 21.92 1.83 3.01 Gef. 22.19 1.72 2.95	469 (35)	130
μ -(Phenylstibiniden)bis(pentacarbonyl- wolfram) \cdot SC(NHCH ₃) ₂ (3i)	C ₁₉ H ₁₃ N ₂ O ₁₀ SSbW ₂ (950.8)	Ber. 23.96 1.37 2.95 Gef. 23.86 1.38 3.22	808 (59)	134
μ -(Chlorarsiniden)bis(pentacarbonyl- wolfram) \cdot P(OMe) ₃ (6a)	C ₁₃ H ₉ AsClO ₁₃ PW ₂ (882.3)	Ber. 17.71 0.81 Gef. 17.70 1.03	26 (2)	93
μ -(Chlorarsiniden)bis(pentacarbonyl- wolfram) \cdot PPh ₃ (6b)	C ₂₈ H ₁₅ AsClO ₁₀ PW ₂ (1020.5)	Ber. 32.96 1.48 Gef. 32.91 1.32	590 (40)	144

Tab. 6. Daten zu den Verbindungen 1j, 3j und 6c

Name	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H	Ausb. mg (%)	Schmp. °C, Zers.
μ -(Iodstibiniden)bis- (pentacarbonylchrom) · PPh_3 (1j)	$\text{C}_{28}\text{H}_{15}\text{Cr}_2\text{IO}_{10}\text{PSb}$ (895.1)	Ber. 37.54 1.68 Gef. 37.20 1.69	264 (63)	128
μ -(Iodstibiniden)bis- (pentacarbonyl- wolfram) · PPh_3 (3j)	$\text{C}_{28}\text{H}_{15}\text{IO}_{10}\text{PSbW}_2$ (1158.8)	Ber. 29.00 1.29 Gef. 28.71 1.30	325 (60)	138
μ -(Iodarsiniden)bis- (pentacarbonyl- wolfram) · PPh_3 (6c)	$\text{C}_{28}\text{H}_{15}\text{AsIO}_{10}\text{PW}_2$ (1111.9)	Ber. 30.25 1.36 Gef. 30.60 1.07	388 (75)	117

Tab. 7. Daten zu den Verbindungen 5a – c

Lewisbase	Produkt	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H N	Ausb. mg (%)	Schmp. °C, Zers.
$(\text{NHCH}_3)_2\text{CS}$	μ -(Chlorarsiniden)bis- (pentacarbonyl- chrom) · N,N' -Di- methylthioharnstoff (5a)	$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{AsClCr}_2\text{N}_2\text{O}_{10}\text{S}$ (598.6)	Ber. 23.13 0.7 4.9 Gef. 23.43 0.67 4.53	100 (34)	112
$(\text{NH}_2)_2\text{CS}$	μ -(Chlorarsiniden)- bis(pentacarbonyl- chrom) · Thioharn- stoff (5b)	$\text{C}_{11}\text{H}_4\text{AsClCr}_2\text{N}_2\text{O}_{10}\text{S}$ (570.6)	Ber. 26.06 1.3 4.67 Gef. 26.04 1.23 4.53	220 (77)	98
$(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_2\text{HN}$	μ -(Chlorarsiniden)- bis(pentacarbonyl- chrom) · Cyclohexyl- amin (5c)	$\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{AsClCr}_2\text{NO}_{10}$ (675.8)	Ber. 39.10 3.43 2.08 Gef. 39.01 3.27 2.25	320 (95)	141

μ -(Chlorstibiniden)-bis(pentacarbonylchrom) · THF (**1i**): 5.00 g (22.73 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ werden in 400 ml THF 3 h bestrahlt. Die entstandene Lösung von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}$ wird zusammen mit 3.5 g (15.9 mmol) SbCl_3 und 50 mg Zinkstaub 48 h bei 20°C gerührt. Nach Abziehen des Solvens und Absublimieren des unumgesetzten $\text{Cr}(\text{CO})_6$ wird über Kieselgur filtriert. Mit Toluol/Methylenchlorid (2:1) wird das Addukt als gelbe Zone eluiert. Nach Umkristallisieren aus Methylenchlorid/*n*-Pentan erhält man **1i** in roten Nadeln. Ausb. 2.0 g (29% bezüglich eingesetztem $\text{Cr}(\text{CO})_6$), Zers.-P. 95°C.

$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{ClCr}_2\text{O}_{11}\text{Sb}$ (613.4) Ber. C 27.41 H 1.32 Gef. C 27.16 H 1.30

Darstellung der Verbindungen 1j, 3j und 6c: Zu einer Lösung von 0.468 mmol $\text{M}_2(\text{CO})_{10}^-\text{E}(\text{Cl})\text{PPh}_3$ in Tetrahydrofuran werden 0.464 mmol (70 mg) NaI gegeben, dann wird 30 min gerührt. Nach Aufziehen auf Kieselgur erhält man mit Methylenchlorid eine orangerote Zone, die nach Umkristallisieren orangerote Kristalle ergibt (Tab. 6).

Darstellung der Verbindungen 5a – c: Zu einer Lösung von 250 mg (0.50 mmol) $\text{ClAs}[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ in 20 ml Methylenchlorid werden unter Rühren 0.54 mmol Lewisbase getropft. Dabei ergibt sich ein Farbumschlag von blau nach gelb. Das Reaktionsprodukt wird auf Kieselgur aufgezogen; mit Methylenchlorid eluiert man eine gelborangefarbene Zone, die nach Umkristallisieren aus Methylenchlorid/*n*-Pentan orangefarbenes bzw. rotbraunes Pulver ergibt (Tab. 7).

- ¹⁾ G. Huttner, H.-D. Müller, A. Frank und H. Lorenz, *Angew. Chem.* **87**, 714 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 705 (1975).
- ²⁾ ^{a)} G. Huttner und H. G. Schmid, *Angew. Chem.* **87**, 454 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 433 (1975). – ^{b)} G. Huttner, J. v. Seyerl, M. Marsili und H. G. Schmid, *Angew. Chem.* **87**, 455 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 434 (1975). – ^{c)} J. v. Seyerl, U. Moering, A. Wagner, A. Frank und G. Huttner, *Angew. Chem.* **90**, 912 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 844 (1978). – ^{d)} J. v. Seyerl, B. Sigwarth, H.-G. Schmid, G. Mohr, A. Frank, M. Marsili und G. Huttner, *Chem. Ber.* **114**, 1392 (1981).
- ³⁾ J. v. Seyerl und G. Huttner, *Angew. Chem.* **90**, 911 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 843 (1978); G. Huttner, U. Weber und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* **260**, 281 (1984).
- ⁴⁾ N. M. Kostić und R. F. Fenske, *J. Organomet. Chem.* **233**, 337 (1982).
- ⁵⁾ B. Sigwarth, L. Zsolnai, O. Scheidsteger und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* **235**, 43 (1982).
- ⁶⁾ ^{a)} J. v. Seyerl und G. Huttner, *Angew. Chem.* **91**, 244 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 233 (1979). – ^{b)} J. v. Seyerl, B. Sigwarth und G. Huttner, *Chem. Ber.* **114**, 727 (1981). – ^{c)} J. v. Seyerl, B. Sigwarth und G. Huttner, *Chem. Ber.* **114**, 1407 (1981). – ^{d)} G. Huttner, B. Sigwarth, J. v. Seyerl und L. Zsolnai, *Chem. Ber.* **115**, 2035 (1982).
- ⁷⁾ G. Huttner, U. Weber, B. Sigwarth, O. Scheidsteger, H. Lang und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* **282**, 331 (1985).
- ⁸⁾ B. Sigwarth, L. Zsolnai, H. Berke und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* **226**, C5 (1982).
- ⁹⁾ H. M. Crutchfield, C. H. Dungan, J. H. Letcher, V. Mark und J. H. van Wazer, *Topics in Phosphorous Chemistry*, Bd. 5, John Wiley & Sons, New York 1967.
- ¹⁰⁾ H. Schmidbaur, G. Plaschke, B. Zimmer-Gasser und U. Schubert, *Chem. Ber.* **113**, 1612 (1980).
- ¹¹⁾ J. Bödecker, P. Köckels, H. Koepfel und O. R. Radeaglica, *J. Prakt. Chem.* **322**, 735 (1980).
- ¹²⁾ Prof. Dr. G. Sheldrick, Universität Göttingen, Revision 3, July 1981.
- ¹³⁾ K. v. Deuten und D. Rehder, *Cryst. Struct. Commun.* **9**, 167 (1980); A. J. Ashe, W. Butler und T. R. Diephouse, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 207 (1981).
- ¹⁴⁾ G. Huttner, U. Weber, B. Sigwarth und O. Scheidsteger, *Angew. Chem.* **94**, 210 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 215 (1982); *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 411.
- ¹⁵⁾ R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **94**, 725 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 711 (1982).
- ¹⁶⁾ M. Gimarc, *Molecular Structure and Bonding*, Academic Press, New York 1979.
- ¹⁷⁾ E. Lindner, H. Behrens und S. Birkle, *J. Organomet. Chem.* **15**, 165 (1968).
- ¹⁸⁾ A. L. Rheingold, P. Choudhury und M. F. El-Shazly, *Syn. React. Inorg. Met. Org. Chem.* **8**, 453 (1978); H. J. Breuning und W. Kanig, *Chemiker-Ztg.* **109**, 263 (1978); K. Issleib und A. Balszuweit, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **418**, 158 (1975).

[261/84]