

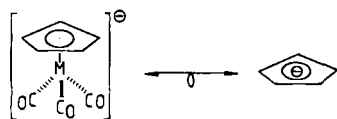
- [12] P. Härter, H. Pfisterer, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* 98 (1986) 812; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) Nr. 9.
- [13] a) Das bekannte  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}_2(\mu_2\text{-CO})_3]$  kann als Analogon von  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}]$  angesehen werden: P. Klüfers, L. Knoll, C. Reiners, K. Reiß, *Chem. Ber.* 118 (1985) 1852; b)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Fe}_2(\mu_2\text{-CO})_3]$  entspricht dann dem Nickelocen und hat wie dieses zwei ungepaarte Elektronen: J. P. Blaha, B. E. Bursten, J. C. Dewan, R. B. Frankel, C. L. Randolph, B. A. Wilson, M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 4561; c) heterodinucleare Mn-Cr- und Mn-Fe-Systeme sind bereits bekannt (ohne Röntgen-Strukturanalysen): W. A. Herrmann, C. E. Barnes, R. Serrano, B. Koumbouris, *J. Organomet. Chem.* 256 (1983) C30.
- [14] R. D. Barr, T. B. Marder, A. G. Orpen, I. D. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 112.

## Die Komplex-Ionen $[\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3]^{\ominus}$ ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) als 6e-Liganden: Synthese und Molekülstruktur von $[(\eta^4\text{-C}_4\text{Me}_4)\text{Co}(\mu\text{-CO})_3\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$ ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ )\*\*

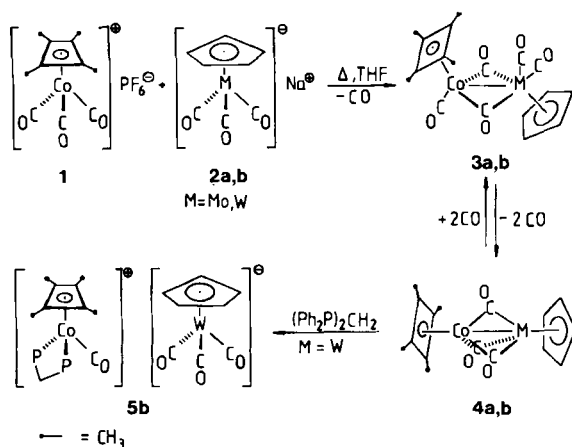
Von Peter Härter\*, Heike Pfisterer und Manfred L. Ziegler

Die Carbonylmetallate  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_3]^{\ominus}$  der Chrom-Reihe sind gegenüber Acceptor-molekülen zu großer Variation ihres Bindungsverhaltens befähigt<sup>[1,2]</sup>. Sie können ohne CO-Verbrückung direkt über das Metall koordiniert sein, aber auch als Zwei-, Vier- oder Sechselektronenliganden wirken<sup>[3-5]</sup>.

Anhand einer theoretischen Analyse dieses Koordinationsverhaltens zeigten Hofmann und Schmidt die isolobale Beziehung der Organometall-Fragmente  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_3]^{\ominus}$  mit dem Cyclopentadienid-Ion  $[\text{C}_5\text{H}_5]^{\ominus}$  in strukturverwandten Halbsandwich-Komplexen auf<sup>[6]</sup>.



Wir fanden nun die ersten Beispiele einer symmetrischen Koordination von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_3]^{\ominus}$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) in zweikernigen, sandwichartigen Komplexen.



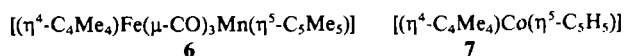
[\*] Dr. P. Härter

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

Dr. H. Pfisterer, Prof. Dr. M. L. Ziegler  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Bundesministerium für Forschung und Technologie gefördert.

Der kationische Tetramethylcyclobutadien-Komplex **1**<sup>[7]</sup> reagiert in Tetrahydrofuran (THF) mit den Carbonylmetallaten **2a,b** übersichtlich zu den neuen zweikernigen CoMo- und CoW-Komplexen **3a** bzw. **3b**, die bei schonender säulenchromatographischer Aufarbeitung in guten Ausbeuten erhältlich sind<sup>[8]</sup>, beim Erhitzen aber in die carbonylärmeren Derivate **4a** bzw. **4b** übergehen.



Die Primärkomplexe **3a** bzw. **3b** weisen herkömmliche Carbonyl-Brückenliganden auf ( $\nu_{\text{CO}} = 1843$  bzw.  $1856 \text{ cm}^{-1}$ , *n*-Hexan), während in den Derivaten **4a** bzw. **4b** aufgrund der CO-Bandenlage bei  $1803$  bzw.  $1805 \text{ cm}^{-1}$  Carbonyl-Brücken in ungewöhnlicher Koordination zu vermuten waren. Auffällig war auch die starke Hochfeldverschiebung der Methyl-Signale in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren ( $\delta = 1.05$  bzw.  $0.92$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) im Vergleich zu den Spektren ähnlicher oder gar isoelektronischer Komplexe wie z. B. **6**<sup>[9]</sup>, in denen diese Signale üblicherweise im Bereich  $\delta = 1.5 \dots 2.1$  erscheinen<sup>[10]</sup>. Nur beim langbekannten, auf den ersten Blick aber sehr unähnlichen einkernigen Sandwich-Komplex **7**<sup>[11]</sup> findet sich das Methyl-Signal des Vierringliganden bei  $\delta = 1.22$ .

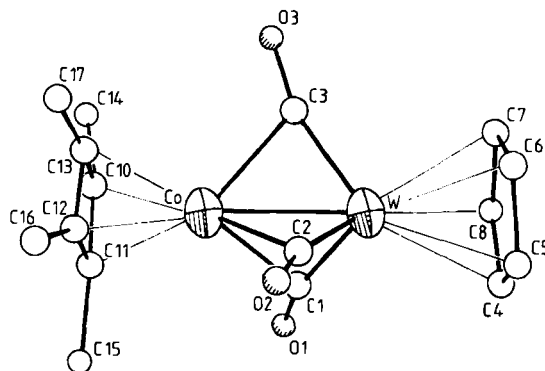


Abb. 1. Molekülstruktur des CoW-Komplexes **4b** im Kristall (ohne Wasserstoffatome), Monoklin (aus *n*-Hexan/Toluol, 98 + 2 Vol.-%), Raumgruppe  $C_{2h}^5\text{-}P2_1/n$ ;  $a = 728.6(2)$ ,  $b = 2361.6(4)$ ,  $c = 1010.7(2) \text{ pm}$ ,  $\beta = 110.74(2)^\circ$ ,  $Z = 4$ ;  $R_{\text{anis}} = 0.071$ ,  $R_w = 0.053$ . Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel  $^\circ$ : W-Co 235.6(0), W-C1 196(3), W-C2 195(2), W-C3 188(3), Co-C1 219(3), Co-C2 215(4), Co-C3 204(2), C1-O1 115(3), C2-O2 121(3), C3-O3 121(4); W-C(1...3)-O(1...3) 162(2), Co-C(1...3)-O(1...3) 126(2), Co-W-C(1...3) 56.1-60.3, W-Co-C(1...3) 50.0-50.8, W-C1-CO 60(1), W-C2-Co 70(1), W-C3-Co 74(1).

Zur Klärung dieses Sachverhalts wurde die Kristallstruktur von **4b** röntgendiffraktometrisch bestimmt (Abb. 1)<sup>[12]</sup>. Die beiden Ringliganden sind zueinander parallel und bilden mit der Co-W-Bindungsachse annähernd rechte Winkel. Das  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3$ -Fragment hat eine leicht verzerrte trigonal-pyramidale Struktur und ist über seine Carbonyl-Gruppen (Interligandwinkel  $94\text{--}97^\circ$ ) an die  $(\eta^4\text{-C}_4\text{Me}_4)\text{Co}$ -Einheit fixiert, deren Metallatom damit ebenfalls in das Zentrum einer Pyramidenstruktur gerät. Als Folge der Metallfixierung der  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3$ -Teilstruktur bilden die W-C-O-Gruppen einen Winkel von ca.  $162^\circ$ . Die M-CO-Abstände spiegeln ebenfalls die polare Struktur des Komplexes wider, wobei die Abstände vom Co-Atom, dem Zentrum des Acceptor-teils, zu C(1...3) erheblich größer sind als die W-C(1...3)-Abstände. Vergleichbare Unterschiede werden in anderen polarisierten Zweikern-Komplexen gefunden<sup>[13]</sup>. Zwar beträgt der Co-W-Abstand nur  $235.6 \text{ pm}$ , was mit einer formalen Dreifachbindung korreliert werden kann, doch ist es unter Berücksichtigung

der Isolobal-Analogie<sup>[6]</sup> instruktiver, die hier vorgestellten neuen Verbindungen als Strukturanaloga des Sandwich-Komplexes 7 zu betrachten.

Vorläufige Untersuchungen zeigen, daß 4b nicht nur unter reversibler CO-Addition zu 3b reagiert, sondern auch den ionischen Komplex 5b bildet, wenn es mit Chelatphosphanen wie Methylenbis(diphenylphosphan) umgesetzt wird.

Eingegangen am 28. April,  
veränderte Fassung am 10. Juni 1986 [Z 1750]

CAS-Registry-Nummern:

1: 86664-08-6 / 2b: 12107-36-7 / 3a: 103671-23-4 / 3b: 103693-13-6 / 4a: 103671-22-3 / 4b: 103671-19-8 / 5b: 103671-21-2 / Co: 7440-48-4 / Mo: 7439-98-7 / W: 7440-33-7.

- [1] M. Y. Darensbourg, *Prog. Inorg. Chem.* 33 (1985) 221.
- [2] C. P. Horwitz, D. F. Shriver, *Adv. Organomet. Chem.* 23 (1984) 219.
- [3] J. St. Denis, W. Butler, M. D. Glick, J. P. Oliver, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 5427.
- [4]  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_3]^0$  als 4e-Donor: a) R. Bender, P. Baunstein, J. M. Jud, Y. Dusausoy, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 4489; b) H. Werner, H. J. Kraus, P. Thometzek, *Chem. Ber.* 115 (1982) 2914; c) L. Carlton, W. E. Lindsell, K. J. McCullough, P. N. Preston, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1984, 1693.
- [5]  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_3]^0$  als 6e-Donor: P. Braunstein, J. Fischer, D. Matt, M. Pfeffer, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 410.
- [6] P. Hofmann, H. R. Schmidt, *Angew. Chem.* 98 (1986) 810; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) Nr. 9.
- [7] P. Härter, P. L. Pauson, S. S. Ullah, *J. Organomet. Chem.* 247 (1983) C27.
- [8] **Arbeitsvorschrift:** 1.2 g (3 mmol) 1 und 1.14 g 2b werden in 50 mL THF 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen der Lösung werden 2 g Kieselgel zugegeben. Man dampft zur Trockne ein und chromatographiert das Gemisch mit Toluol/n-Hexan (1:3) an Kieselgel (Merck 7734, Akt. II-III, Säule 60 x 1.4 cm, -15 °C). Nach einer gelben Zone, die verworfen wird, eluiert 3b als leuchtend rote Zone. Als zweites Produkt wird 4b als braune Zone mit Toluol/n-Hexan (1:1) eluiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels werden die beiden Produkte durch Umkristallisieren gereinigt: 3b aus Toluol/n-Hexan (1:2) bei -35 °C; 860 mg (51%); 4b aus Toluol/n-Hexan (1:1) bei -35 °C, 150 mg (10%). 3b geht in siedendem Toluol unter CO-Eliminierung innerhalb von 3 h in 4b über; Ausbeute 80%.
- [9] W. A. Herrmann, C. E. Barnes, R. Serrano, B. Koumbouris, *J. Organomet. Chem.* 256 (1983) C30.
- [10] A. Efraty, *Chem. Rev.* 77 (1977) 691.
- [11] R. Bruce, P. M. Maitlis, *Can. J. Chem.* 45 (1967) 2017.
- [12] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52060, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [13] H. Werner, B. Klingert, R. Zolk, P. Thometzek, *J. Organomet. Chem.* 266 (1984) 97, zit. Lit.

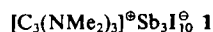
## **$[\text{Sb}_3\text{I}_{10}]^\infty$ – ein polymeres Anion mit Übergängen von trigonal-pyramidalen zu oktaedrischer Koordination von Antimon(III)\*\***

Von Siegfried Pohl\*, Wolfgang Saak, Peter Mayer und Alfred Schmidpeter\*

Unter den neutralen und anionischen Halogenverbindungen von dreiwertigem P, As und Sb findet man Beispiele für drei-, vier-, fünf- und sechsfache Koordination

des Zentralatoms, wobei der Einfluß des freien Elektronenpaares auf die Stereochemie mit zunehmender Koordinationszahl abnimmt. Die Übergänge zwischen diesen Koordinationsgeometrien sind dadurch gekennzeichnet, daß jeweils eine kurze und eine lange Bindung *trans* zueinander stehen<sup>[1]</sup>. Im Anion  $\text{Sb}_3\text{I}_{10}^\infty$  lassen sich diese Übergänge innerhalb einer Struktur beobachten, da drei Koordinationsformen von  $\text{Sb}^{III}$  nebeneinander vorliegen.

Aus einer Lösung von Tris(dimethylamino)cyclopropenylumiodid<sup>[2]</sup> und Antimontriiodid (Molverhältnis 1:3) in Acetonitril kristallisiert beim langsamen Einengen



(rote, prismenförmige Kristalle)<sup>[3]</sup>, das durch eine Röntgen-Strukturanalyse charakterisiert wurde<sup>[4]</sup>. Es enthält ein stöchiometrisch und strukturell neuartiges Anion.

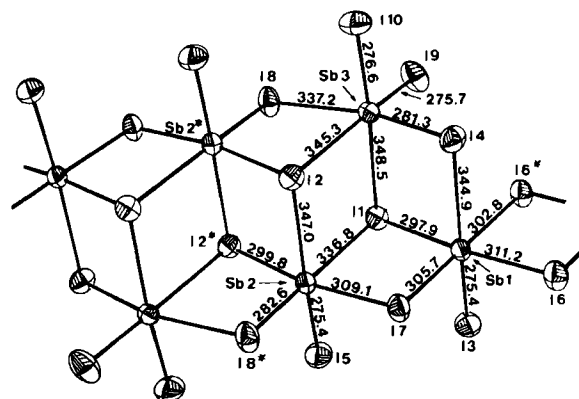


Abb. 1. Ausschnitt aus der Struktur des polymeren Anions  $[\text{Sb}_3\text{I}_{10}]^\infty$  in Kristallen von 1 (Abstände in pm, die Schwingungsellipsoide entsprechen einer 50proz. Wahrscheinlichkeit).

Die 18 unabhängigen Sb-I-Abstände (Abb. 1) verteilen sich auf drei klar abzugrenzende Bereiche: 275–282 (I), 298–311 (II) und 337–349 pm (III). Ordnet man sie alle Bindungen zu, so sind sämtliche Sb-Atome verzerrt oktaedrisch koordiniert. Die Oktaeder sind über Kanten zu einem Polyanion verknüpft, dessen Struktur als bandförmiger Ausschnitt aus der  $\text{CdI}_2$ -Struktur betrachtet werden kann. Allerdings sind nebeneinander liegende Bänder nicht zu  $\text{CdI}_2$ -analogen Schichten verbunden. Die anionischen Bänder und die planaren Kationen sind in Richtung der *b*-Achse alternierend gestapelt.

Die Struktur des polymeren Anions läßt sich plausibel ableiten, wenn man 16 (Abb. 1, unten rechts) als das aus dem Cyclopropenylum-Salz stammende Iodid betrachtet, das nun zwei  $\text{SbI}_3$ -Moleküle verbindet, die ihrerseits mit abnehmender Stärke weitere  $\text{SbI}_3$ -Moleküle an sich binden (Abb. 2). Beschränkt man die bindenden Wechselwirkungen auf Sb-I-Abstände aus den Bereichen I und II, so wird die Wirksamkeit des freien Elektronenpaares erkennbar: Sb1 ist  $\psi$ -oktaedrisch, Sb2 annähernd  $\psi$ -trigonal-bipyramidal und Sb3  $\psi$ -tetraedrisch koordiniert.

Von zwei zueinander *trans*-ständigen Abständen ist stets einer um so größer, je kleiner der andere ist (Abb. 1). Dies wurde zwar bereits bei  $\text{SbI}_3$ <sup>[5]</sup> und den tetrameren Tellur(IV)halogeniden<sup>[6]</sup> beobachtet (weitere Beispiele sind bekannt<sup>[1,7]</sup>), doch sind in 1 die Unterschiede in den Differenzen dieser Abstände bemerkenswert, deren Folge (oder Ursache) ein verschieden starker stereochemischer Einfluß

[\*] Prof. Dr. S. Pohl [\*], W. Saak  
Fakultät für Chemie der Universität  
Universitätsstraße, D-4800 Bielefeld 1

Prof. Dr. A. Schmidpeter, P. Mayer  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

[\*] Neue Adresse: Fachbereich Chemie der Universität  
Carl-von-Ossietzky-Straße, D-2900 Oldenburg

[\*\*] Den Anstoß zu dieser Arbeit gab Prof. Robert Weiß, Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, mit seinen Untersuchungen über Triaminocyclopropenylum-Salze [2]. Wir danken ihm für das zur Verfügung gestellte  $[\text{C}_3(\text{NMe}_2)_3]^+$ .