

PHOSPHOR-, ARSEN- UND ANTIMON-METALLACYCLEN ALS KOMPLEXLIGANDEN *

G. HUTTNER *, G. MOHR, P. FRIEDRICH und H.G. SCHMID

Lehrstuhl für Synthetische Anorganische Chemie, Fachbereich Chemie, Universität Konstanz, D-7750 Konstanz (B.R.D.)

(Eingegangen den 24. April 1978)

Summary

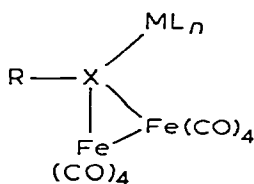
Complexes of the type $L_nM(PRCl_2)$ ($L_nM = (CO)_5Cr$ or $C_5H_5(CO)_2Mn$) give on treatment with $Fe_2(CO)_9$ a series of chemically interrelated mixed metal clusters. In the present paper the synthesis, properties and structure of $(CO)_5Cr(PPh)Fe_2(CO)_8$ as well as its As- and Sb-homologues are described.

Zusammenfassung

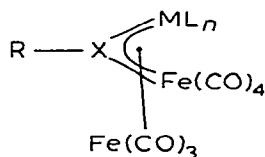
Komplexe des Typs $L_nM(PRCl_2)$ ($L_nM = (CO)_5Cr$, $C_5H_5(CO)_2Mn$) reagieren mit $Fe_2(CO)_9$ zu einer Reihe chemisch interrelierter Cluster. In der vorliegenden Arbeit werden Darstellung, Eigenschaften und Struktur von $(CO)_5Cr(PPh)Fe_2(CO)_8$ sowie seiner As- und Sb-Homologen beschrieben.

Einführung

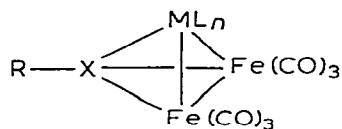
Komplexe des Typs I–III bilden ein chemisch interreliertes System von Clustern, in welchem sich aus den Verbindungen mit der offenen Struktur I und der



(I)



(II)



(III)

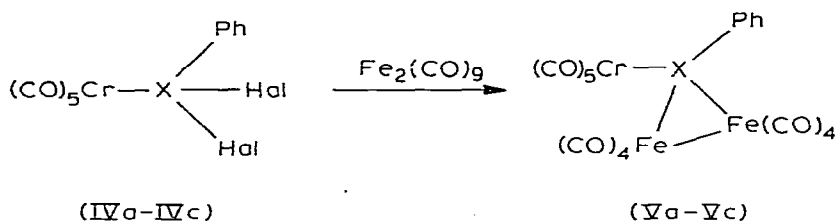
(X = P, As, Sb ; $ML_n = (CO)_5Cr$, $C_5H_5(CO)_2Mn$)

* Herrn Professor Ernst Otto Fischer zu seinem 60. Geburtstag am 10. November 1978 gewidmet.

halbgeöffneten Struktur II durch Decarbonylierung die geschlossenen Cluster III erhalten lassen [1,2]. Verbindungen vom Typ III sind wegen ihrer heterometallischen Dreiecksclusterfläche interessant. In diesem Zusammenhang kommt den Molekülen I als Ausgangssubstanzen für die Synthese der geschlossenen Cluster III eine Schlüsselrolle zu. Ihre Darstellung und Struktur wird für den Fall $L_nM = Cr(CO)_5$, $R = Ph$ im folgenden beschrieben.

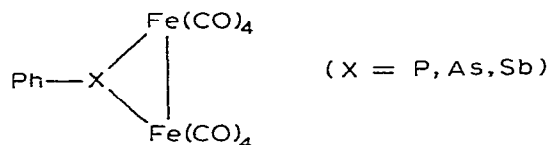
Ergebnisse und Diskussion

Dieisenenneacarbonyl, $Fe_2(CO)_9$, reagiert mit Komplexen $(CO)_5Cr(PhXHal_2)$ ($X = P, As, Sb$) unter Dehalogenierung zu den metallacyclischen Derivaten Va–Vc (Gl. 1).



(a, $X = P, Hal = Cl$; b, $X = As, Hal = Cl$; c, $X = Sb, Hal = J$)

Die Verbindungen V lassen sich als Pentacarbonylchrom-Derivate der metallsubstituierten cyclischen Phospane (Arsane, Stibane) auffassen, in denen die



zwei Halogenreste der Ausgangsverbindungen IV durch Element-Eisen-Bindungen ersetzt sind. Diese metallacyclischen Systeme sind innerhalb der von Vahrenkamp [3] einerseits und Malisch [4] andererseits intensiv bearbeiteten Klasse der metallsubstituierten Phospane (Arsane, Stibane) die ersten Vertreter mit Dreiring-Struktur. Eine weitere Verbindung mit einem metallacyclischen Phosphanliganden könnte der Komplex $Co_2Cr(PPh)(CO)_{11}$ (l.c. [12]) sein, falls der dort von den Referenten dieser Arbeit angegebene Strukturvorschlag und nicht die vom Autor angegebene Strukturformel zutrifft. Demgegenüber sind Dreiring-Strukturen, in denen ein R_2P -Rest zwei Metalle verbindet, gut bekannt [13].

Die Verbindungen V lassen sich nach chromatographischer Reinigung aus n-Pentan/Toluol in Form tiefroter Kristalle erhalten. Im 1H -NMR-Spektrum zeigen sie nur die für Phenylprotonen charakterischen Multipletts. Das ^{31}P -Resonanzsignal des Phosphankomplexes Va findet sich bei $\delta +295$ ppm (rel. ext. H_3PO_4); die beträchtliche chemische Verschiebung liegt im Bereich der ^{31}P -Resonanzsignale, den Malisch für metallsubstituierte Phospane beobachtet hat

[5]. Im Massenspektrum findet man für die Verbindungen Va–Vc einheitlich die Fragmente $(\text{CO})_5\text{CrXPhFe}_2(\text{CO})_8^+$ ($= M^+$), $M^+ - n \text{CO}$ ($n = 1-13$) (als Basispeak ($M^+ - 13 \text{CO}$)), CrFeXPh^+ , CrXPh^+ neben anderen, weniger charakteristischen Bruchstücken ($X = \text{P, As, Sb}$) [7]. Die IR-Spektren zeigen im $\nu(\text{CO})$ -Bereich ein ebenfalls für den Verbindungstyp charakteristisches Muster, das für die Identifikation der Substanzen sehr nützlich ist.

Die Struktur der Verbindungen V wurde am Beispiel von Va durch eine Strukturanalyse gesichert.

Strukturanalyse von Va

Kristalldaten: $\text{CrFe}_2(\text{PC}_6\text{H}_5)(\text{CO})_{13}$ (Va), Mol-Masse 635.9, orthorhombisch, Raumgruppe $Pca2_1$, $a = 1811.3$, $b = 1216.6$, $c = 2267.5$ pm; mit $Z = 8$ enthält der Kristall zwei Moleküle in der asymmetrischen Einheit. Zellkonstanten und Intensitäten wurden auf einem Syntex-P2₁-Diffraktometer bestimmt ($\lambda(\text{Mo} - K_\alpha)$ 71.069 pm, Graphit-Monochromator, ω -scan, $\delta\omega = 1.5^\circ$ $1 \leq \omega \leq 29.7^\circ \text{min}^{-1}$, $2.5 \leq 2\theta \leq 40^\circ$, $T = 29^\circ\text{C}$, 1942 Intensitäten ($I \geq 3\sigma$)). Lösung und Verfeinerung der Struktur erfolgten mit konventionellen Methoden auf einem Strukturlösungsgerät Syntex-XTL ($R_1 = 0.075$).

Tabelle 1 gibt die Strukturparameter von Va wieder. Die Ansicht eines Mole-

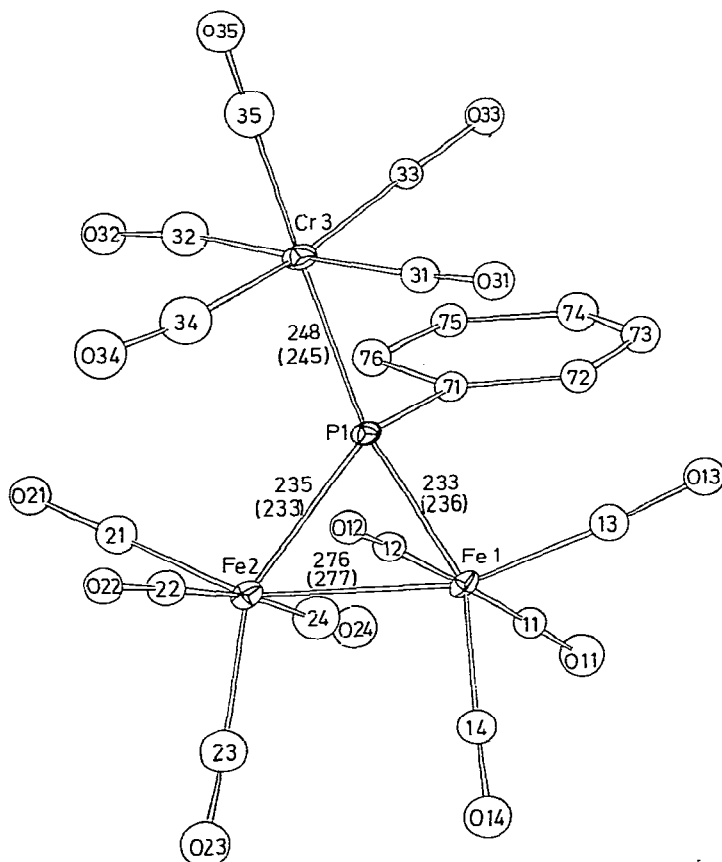


Fig. 1. Ansicht von Va. Abstände in pm; eingeklammerte Zahlen geben die entsprechenden Abstände im zweiten, kristallographisch unabhängigen Molekül in der Elementarzelle an.

TABELLE 1

STRUKTURPARAMETER VON Va

Temperaturfaktoren in 10^4 pm^2 , anisotrope Temperaturparameter beziehen sich auf dem Ausdruck: $T = \exp(-1/4(h^2 a^{*2} B_{11} + \dots + 2 hka^* b^* B_{12} + \dots))$. Parameter des zweiten Moleküls in der asymmetrischen Einheit ab Fe(4). Standardabweichungen bezogen auf die jeweils letzte angegebene Decimalstelle in Klammern

Atom	x/a	y/b	z/c	B
Fe(1)	0.0729(2)	0.8826(3)	0.3058(2)	
C(11)	0.043(1)	0.801(2)	0.246(1)	4.1(6)
O(11)	0.029(1)	0.740(2)	0.206(1)	7.4(6)
C(12)	0.100(1)	0.967(2)	0.371(1)	4.5(7)
O(12)	0.120(1)	1.014(1)	0.409(1)	4.6(4)
C(13)	0.149(2)	0.930(2)	0.263(1)	5.4(7)
O(13)	0.198(1)	0.965(1)	0.232(1)	6.9(5)
C(14)	0.113(2)	0.766(2)	0.344(1)	5.7(7)
O(14)	0.134(1)	0.686(2)	0.364(1)	8.1(6)
Fe(2)	-0.0738(2)	0.8700(3)	0.3376(2)	
C(21)	-0.162(2)	0.927(2)	0.348(1)	6.4(8)
O(21)	-0.220(1)	0.963(2)	0.356(1)	6.9(5)
C(22)	-0.049(2)	0.925(2)	0.407(1)	5.9(7)
O(22)	-0.038(1)	0.960(1)	0.456(1)	5.9(5)
C(23)	-0.072(2)	0.730(3)	0.372(1)	8.1(9)
O(23)	-0.071(1)	0.648(2)	0.396(1)	8.9(6)
C(24)	-0.109(2)	0.799(3)	0.269(2)	8.7(11)
O(24)	-0.128(1)	0.762(2)	0.231(1)	7.3(6)
Cr(3)	-0.0166(2)	1.2108(3)	0.3067(2)	
C(31)	0.086(2)	1.208(2)	0.309(1)	6.2(7)
O(31)	0.153(1)	1.213(1)	0.311(1)	6.6(5)
C(32)	-0.120(2)	1.215(2)	0.300(2)	7.9(8)
O(32)	-0.185(1)	1.208(2)	0.304(1)	7.5(5)
C(33)	-0.017(1)	1.246(2)	0.228(1)	3.8(6)
O(33)	-0.007(1)	1.274(1)	0.178(1)	6.0(5)
C(34)	-0.018(2)	1.195(3)	0.387(2)	9.7(11)
O(34)	-0.023(1)	1.194(2)	0.441(1)	9.7(7)
C(35)	-0.023(2)	1.363(3)	0.318(2)	9.2(10)
O(35)	-0.020(1)	1.457(2)	0.329(1)	8.8(6)
P(1)	-0.0177(4)	1.0119(5)	0.2836(3)	
C(71)	-0.045(1)	1.006(2)	0.203(1)	3.7(6)
C(72)	0.008(1)	0.998(2)	0.159(1)	5.0(7)
C(73)	-0.014(2)	0.998(2)	0.098(1)	6.1(7)
C(74)	-0.083(2)	1.003(3)	0.084(1)	6.5(8)
C(75)	-0.140(1)	1.011(2)	0.125(1)	4.7(6)
C(76)	-0.121(1)	1.019(2)	0.194(1)	5.2(7)
Fe(4)	0.2998(2)	0.6257(3)	0.5135(2)	
C(41)	0.287(2)	0.748(3)	0.471(1)	6.7(8)
O(41)	0.266(1)	0.833(2)	0.448(1)	8.0(6)
C(42)	0.394(1)	0.594(2)	0.506(1)	3.3(5)
O(42)	0.457(1)	0.569(2)	0.499(1)	7.3(5)
C(43)	0.278(1)	0.556(2)	0.449(1)	4.6(7)
O(43)	0.273(1)	0.511(2)	0.400(1)	6.8(5)
C(44)	0.324(2)	0.695(2)	0.577(1)	6.0(7)
O(44)	0.342(1)	0.762(2)	0.616(1)	7.4(5)
Fe(5)	0.1561(2)	0.5873(3)	0.5494(2)	
C(51)	0.173(2)	0.662(3)	0.615(1)	7.7(9)
O(51)	0.184(1)	0.726(1)	0.656(1)	6.3(5)
C(52)	0.136(1)	0.500(2)	0.488(1)	4.8(7)
O(52)	0.119(1)	0.447(1)	0.446(1)	6.5(5)
C(53)	0.084(1)	0.528(2)	0.589(1)	3.7(6)
O(53)	0.042(1)	0.480(2)	0.615(1)	6.7(5)
C(54)	0.113(2)	0.702(2)	0.514(1)	6.4(8)
O(54)	0.085(1)	0.783(2)	0.490(1)	7.6(6)
Cr(6)	0.2714(2)	0.2781(3)	0.5461(2)	

continued

TABELLE 1 (Fortsetzung)

Atom	x/a	y/b	z/c	B
C(61)	0.375(2)	0.306(2)	0.538(1)	6.5(8)
O(61)	0.436(1)	0.322(2)	0.533(1)	8.6(6)
C(62)	0.287(2)	0.239(3)	0.631(2)	8.2(10)
O(62)	0.300(1)	0.215(2)	0.677(1)	8.6(6)
C(63)	0.172(2)	0.262(2)	0.553(1)	6.7(7)
O(63)	0.104(1)	0.263(2)	0.566(1)	7.6(6)
C(64)	0.260(2)	0.286(3)	0.464(1)	7.4(9)
O(64)	0.247(1)	0.276(2)	0.414(1)	9.2(6)
C(65)	0.287(2)	0.123(3)	0.534(1)	7.0(8)
O(65)	0.297(1)	0.035(2)	0.528(1)	10.1(7)
P(2)	0.2572(4)	0.4739(5)	0.5689(3)	
C(81)	0.285(1)	0.491(2)	0.645(1)	2.9(6)
C(82)	0.362(1)	0.503(2)	0.663(1)	1.6(4)
C(83)	0.384(1)	0.502(2)	0.720(1)	5.1(7)
C(84)	0.331(1)	0.481(2)	0.768(1)	4.2(6)
C(85)	0.260(1)	0.472(2)	0.756(1)	4.1(6)
C(86)	0.229(1)	0.478(2)	0.692(1)	3.4(6)

Atom	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Fe(1)	3.0(2)	3.4(2)	3.2(2)	0.7(2)	0.3(2)	0.2(2)
Fe(2)	3.7(2)	3.4(2)	2.8(2)	0.3(2)	0.3(2)	0.0(2)
Cr(3)	4.6(3)	3.1(2)	3.9(2)	0.1(2)	0.6(2)	-0.0(2)
P(1)	2.8(4)	2.1(3)	2.5(3)	0.0(3)	0.3(3)	-0.2(3)
Fe(4)	3.4(2)	3.8(2)	2.8(2)	-0.2(2)	0.0(2)	0.4(2)
Fe(5)	2.9(2)	3.5(2)	3.4(2)	0.3(2)	0.0(2)	-0.3(2)
Cr(6)	4.3(2)	3.8(2)	3.7(2)	0.4(2)	0.5(2)	-0.9(2)
P(2)	3.0(3)	3.4(4)	1.9(3)	-0.5(3)	0.5(3)	-0.1(3)

küls, der zugleich die wichtigsten Abstände zu entnehmen sind, gibt Fig. 1.

Der Fe—Fe-Abstand beträgt 276 (277) pm *; er liegt ebenso wie die Fe—P-Abstände (233, 235 bzw. 236, 233 pm) am langen Ende der bisher für entsprechende Abstände in anderen Verbindungen mit Fe—P- bzw. Fe—Fe-Bindung [6] beobachteten Werteskala. Ebenso ist die Cr—P-Bindungslänge unseres Wissens der längste bisher für $(CO)_5Cr$ -Phosphinkomplexe beobachtete Wert (248 (245) pm). Die vergleichsweise langen Bindungen sind vermutlich durch die starke sterische Belastung des Moleküls zu erklären. In dem von Va abgeleiteten Cluster $(CO)_5Cr(PPh)Fe_2(CO)_6$ [8] des Typs III, in dem zwei Carbonylgruppen weniger vorliegen als in Va, beobachtet man dementsprechend kürzere Fe—Fe- und Fe—P-Abstände. Die Fe—C(CO)-Abstände liegen zwischen 172 und 188 pm, für die Cr—C(CO)-Abstände findet man Werte zwischen 182–200 pm. Die Genauigkeit der Strukturbestimmung, deren wesentliches Ziel die Analyse des Molekülbaus war, rechtfertigt eine eingehende Diskussion dieser Werte nicht. Die Mittelwerte liegen mit 188 pm für 10 Cr—C(CO)-Bindungen und 180 pm für 16 Fe—C(CO)-Bindungen im üblichen Bereich.

Experimentelles

Sämtliche Arbeiten wurden unter N_2 als Schutzgas mit absoluten N_2 -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. 1H -NMR-Spektren: Bruker, WP 80 CW; ^{31}P -

* Einklammerete Zahlen = Abstände im zweiten, unabhängigen Molekül.

Spektren: Bruker, WP 80 FT; Massenspektren: Varian CH 4, Ionenquelle TO 4; Infrarot: Perkin—Elmer IR 21, LiF-Optik, n-Hexan-Lösungen.

Darstellung der Ausgangsverbindungen IVa—IVc

$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{PPhCl}_2$ (IVa) *. Eine Lösung von 5 g (22.7 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in 350 ml THF wird in einer Duran-Apparatur 5 h mit einer UV-Lampe (Quarzlampen-GmbH Hanau, TQ 150) bestrahlt und mit 3.5 g (19.7 mmol) PhPcl_2 versetzt. Es wird 3 h bei 25°C gerührt und anschliessend das Lösungsmittel bei 1 mbar entfernt. Der ölige Rückstand wird aus n-Pentan bei -50°C umkristallisiert. Anschliessend wird bei 30°C $\text{Cr}(\text{CO})_6$ absublimiert. Das verbleibende Öl wird in Toluol aufgenommen und nach Filtrieren über 3 cm Silikagel durch Zusatz von n-Pentan bei -80°C auskristallisiert (blassgelbe Kristalle, Fp. 25°C). Ausbeute: 3.71 g (51%); Mol-Masse: 370 (MS). IR $\nu(\text{CO})$ (cm^{-1}): 2076m, 2004w, 1982s, 1966vs. ^{31}P -NMR: δ +205 ppm (Toluol- d_8 , ext. H_3PO_4). Gef.: C, 35.81; H, 1.39. $\text{C}_{11}\text{H}_5\text{Cl}_2\text{CrO}_5\text{P}$ ber.: C, 35.68; H, 1.35%.

$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{AsPhCl}_2$ (IVb). Ansatz und Aufarbeitung wie für IVa: 5.0 g (22.7 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$, 350 ml THF, 4.0 g (17.9 mmol) PhAsCl_2 . Gelbe Kristalle, Fp. 46°C. Ausbeute: 5.9 g (63%); Mol-Masse: 414 (MS). IR $\nu(\text{CO})$ (cm^{-1}): 2079m, 2008w, 1981s, 1967vs. Gef.: C, 31.97; H, 1.28. $\text{C}_{11}\text{H}_5\text{AsCl}_2\text{CrO}_5$ ber.: C, 31.84, H, 1.21%.

$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SbPhJ}_2$ (IVc). Die Darstellung von PhSbJ_2 erfolgt nach [11]. Die Synthese des Komplexes geschieht wie für IVa. Ansatz: 4.0 g (18.2 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$, 400 ml THF, 7.0 g (15.4 mmol) PhSbJ_2 . Rote Kristalle, Fp. 50—52°C. Ausbeute: 6.9 g (58.5%); Mol-Masse: 644 (MS). IR $\nu(\text{CO})$ (cm^{-1}): 2071m, 2019w, 1976s, 1963vs. Gef.: C, 20.99; H, 0.90; Cr, 7.57. $\text{C}_{11}\text{H}_5\text{CrJ}_2\text{O}_5\text{Sb}$ ber.: C, 20.49, H, 0.76; Cr, 8.06%.

Darstellung der Verbindungen V

$(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{PPh})\text{Fe}_2(\text{CO})_8$ (Va). In einer Lösung von 4 g (10.8 mmol) $(\text{CO})_5\text{CrPPhCl}_2$ in 90 ml Toluol werden 8.0 g (21.97 mmol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ suspendiert. Das Gemisch wird 48 h bei 25°C gerührt. Nach Filtration und Abziehen des Lösungsmittels bis auf 5 ml wird auf 5 g Silikagel aufgezogen. Das bis zur Rieselfähigkeit getrocknete, mit dem Substanzgemisch beladene Silikagel wird auf eine Chromatographiersäule aufgebracht (16 × 2.5 cm; Silikagel, Merck, Korngrösse 0.063—0.200 mm, Laufmittel n-Pentan, T -20°C). Mit n-Pentan wird eine grüne Zone von $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ eluiert. Mit n-Pentan/Toluol 10/1 erhält man eine rote Zone, aus der nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus n-Pentan 200 mg (6%) $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{PPh})_2$ erhalten werden (erste Darstellung l.c. [9]). Mit n-Pentan/Toluol 2/1 eluiert man eine tiefrote Zone, aus der nach Umkristallisieren aus n-Pentan/Toluol 7/1, 600 mg (9% bez. auf $(\text{CO})_5\text{CrPPhCl}_2$) tiefrote Kristalle von Va erhalten werden. Fp. 132°C (Zers.). Massenspektrum: (m/e , I_{rel}) M^+ (636, 8); $M^+ - \text{CO}$ (608, 14); $M^+ - 2 \text{CO}$ (580, 12); $M^+ - 3 \text{CO}$ (552, 11); $M^+ - 4 \text{CO}$ (524, 10); $M^+ - 5 \text{CO}$ (496, 20); $M^+ - 6 \text{CO}$ (468, 32); $M^+ - 7 \text{CO}$ (440, 51); $M^+ - 8 \text{CO}$ (412, 42); $M^+ - 9 \text{CO}$ (384, 36); $M^+ - 10 \text{CO}$ (356, 37); $M^+ - 11 \text{CO}$ (328, 34); $M^+ - 12 \text{CO}$ (300, 47); $M^+ - 13 \text{CO}$ (272, 100); Fe_2PPh^+ (220, 16); $\text{CrFe}_2\text{PPh}^+$ (216, 57); CrFe_2P^+ (195, 16); FePPh^+

* Die Substanz wurde erstmals von Strohmeier und Müller hergestellt [10].

(164, 7); CrPPh⁺ (160, 18). IR: $\nu(\text{CO})$ (cm^{-1}): 2107m, 2062s, 2049s, 2043(sh), 2040vs, 2038(sh), 2016m, 2006w, 1976vw, 1944s, 1936vs, ¹H-NMR: $\delta(\text{Ph})$ 6.95–7.25 ppm (Toluol-*d*₈, int. TMS). ³¹P-NMR: δ 295 ppm (Toluol-*d*₈, ext. H₃PO₄). Gef.: C, 36.11; H, 0.86; Fe, 17.54; P, 4.83. C₁₉H₅CrFe₂O₁₃P ber.: C, 35.85; H, 0.79; Fe, 17.61; P, 4.89%.

(CO)₅Cr(AsPh)Fe₂(CO)₈ (Vb). Ansatz wie für Va: 0.56 g (1.35 mmol) (CO)₅CrAsPhCl₂, 2.2 g (6.64 mmol) Fe₂(CO)₉, 50 ml Toluol. Chromatographie: Zone 1 (n-Pentan/Toluol 10/1), dunkelgrün, Fe₃(CO)₁₂; Zone 2 (n-Pentan/Toluol 8/1). Aus Zone 2 wurde nach Umkristallisieren 20 mg (1%) der roten kristallinen Verbindung Fe₃(CO)₉(AsPh)₂ erhalten. Fp. 138°C (Zers.); Struktur: l.c. [6c]. Zone 3 (n-Pentan/Toluol 3/1) dunkelrot; Zone 3 ergibt nach Umkristallisieren aus n-Pentan/Toluol 90 mg (9.8% bez. auf (CO)₅CrAsPhCl₂) tiefrotes kristallines Vb. Fp. 141°C (Zers.). Massenspektrum: (*m/e*, *I*_{rel}) *M*⁺ (680, 23); *M*⁺ – CO (652, 21); *M*⁺ – 2 CO (624, 26); *M*⁺ – 3 CO (596, 3); *M*⁺ – 4 CO (568, 17); *M*⁺ – 5 CO (540, 15); *M*⁺ – 6 CO (512, 52); *M*⁺ – 7 CO (484, 46); *M*⁺ – 8 CO (456, 73); *M*⁺ – 9 CO (428, 41); *M*⁺ – 10 CO (400, 47); *M*⁺ – 11 CO (372, 34); *M*⁺ – 12 CO (344, 53); *M*⁺ – 13 CO (316, 100); CrFeAsPh⁺ (260, 38); CrFe₂As⁺ (239, 15); CrAsPh⁺ (204, 15). IR $\nu(\text{CO})$ (cm^{-1}): 2103m, 2058s, 2049s, 2041(sh), 2035vs, 2031(sh), 2016m, 2006w, 1976vw, 1941s, 1932vs. ¹H-NMR: $\delta(\text{Ph})$ 6.9–7.2 ppm (Benzol-*d*₆, int. TMS). Gef.: C, 33.78; H, 0.79. C₁₉H₅AsCrFe₂O₁₃ ber.: C, 33,53; H, 0.74%.

(CO)₅Cr(SbPh)Fe₂(CO)₈ (Vc). Ansatz wie für Va: 2 g (5.49 mmol) Fe₂(CO)₉, 0.76 g (1.18 mmol) (CO)₅CrSbPhJ₂, 50 ml Toluol. Chromatographie: Zone-1 (n-Pentan/Toluol 10/1), dunkelgrün, Fe₃(CO)₁₂. Zone 2 (n-Pentan/Toluol 8/1), rot, nicht identifiziert. Zone 3 (n-Pentan/Toluol 3/1), dunkelrot. Aus Zone 3 werden nach Umkristallisieren aus n-Pentan/Toluol 60 mg (7% bez. auf (CO)₅CrSbPhJ₂) kristallines Vc erhalten. Fp. 109°C (Zers.). Massenspektrum: (*m/e*, *I*_{rel}) *M*⁺ (727, 14); *M*⁺ – CO (699, 3); *M*⁺ – 2 CO (671, 5); *M*⁺ – 3 CO (643, 4); *M*⁺ – 4 CO (615, 5); *M*⁺ – 5 CO (587, 7); *M*⁺ – 6 CO (559, 12); *M*⁺ – 7 CO (531, 17); *M*⁺ – 8 CO (503, 29); *M*⁺ – 9 CO (475, 24); *M*⁺ – 10 CO (447, 29); *M*⁺ – 11 CO (419, 22); *M*⁺ – 12 CO (391, 41); *M*⁺ – 13 CO (363, 100); CrFeSbPh⁺ (307, 37); CrSbPh⁺ (251, 12). IR $\nu(\text{CO})$ (cm^{-1}): 2101m, 2051sh, 2049vs, 2040s, 2035(sh), 2028vs, 2022(sh), 2012m, 2000w, 1976vw, 1949s, 1942vs. ¹H-NMR: $\delta(\text{Ph})$ 7.0–7.3 ppm (Benzol-*d*₆, int. TMS). Gef.: C, 30.98; H, 0.70. C₁₉H₅CrFeO₁₃Sb ber.: C, 31.36; H, 0.68%.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie — Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit. Herrn Prof. Dr. Drs. h.c. E.O. Fischer sind wir für die Überlassung von Institutsmitteln dankbar.

Literatur

- 1 G. Huttner, G. Mohr und A. Frank, Angew. Chem., 88 (1976) 719; Angew. Chem., Int. Ed., 15 (1976) 682.
- 2 G. Huttner, A. Frank und G. Mohr, Z. Naturforsch. B, 31 (1976) 1161.

- 3 H. Vahrenkamp und E. Keller, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 568; *Angew. Chem., Int. Ed.*, 16 (1977) 542 und dort angegebene Literatur.
- 4 W. Malisch und R. Janta, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 221; *Angew. Chem., Int. Ed.*, 17 (1978) 211 und dort angegebene Literatur.
- 5 W. Malisch und R. Alsmann, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 809; *Angew. Chem., Int. Ed.*, 15 (1976) 769.
- 6 siehe z.B. (a) P.M. Treichel, W.K. Dean und J.C. Calabrese, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 2908; (b) G. Huttner, A. Frank und G. Mohr, *Z. Naturforsch. B*, 31 (1976) 1161; (c) G. Huttner, G. Mohr, A. Frank und U. Schubert, *J. Organometal. Chem.*, 118 (1976) C73.
- 7 siehe z.B. D.E.C. Corbridge, *The Structural Chemistry of Phosphorus*, Elsevier, Amsterdam, 1974; P.M. Treichel, W.K. Dean und J.C. Calabrese, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 2908.
- 8 G. Huttner, G. Mohr und P. Friedrich, *Z. Naturforsch.*, im Druck.
- 9 P.M. Treichel, W.K. Dean und W.M. Douglas, *Inorg. Chem.*, 11 (1972) 1609; R.C. Ryan und L.F. Dahl, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 6904.
- 10 W. Strohmeier und F.J. Müller, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 2812.
- 11 H. Schmidt, *Liebigs Ann. Chem.*, 421 (1920) 174.
- 12 R.G. Austin und G. Urry, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 3359.
- 13 siehe z.B. H. Vahrenkamp, *Z. Naturforsch. B*, 30 (1975) 814.