

Journal of Organometallic Chemistry, 439 (1992) 33–44
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 22787

$\{\eta^6\text{-aren}(\text{CO})_2\text{Cr}\}$ als metallorganische 16-Elektronenkomplexfragmente: Synthese und Eigenschaften von Stibinidenkomplexen $[\{\eta^6\text{-aren}(\text{CO})_2\text{Cr}\}_2\text{SbX}]$

F. Bringewski, G. Huttner, W. Imhof und L. Zsolnai

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270,
 W-6900 Heidelberg (Deutschland)*

(Eingegangen den 12. März 1992)

Abstract

Transition metal complexes with doubly bridging antimony(I) halide ligands, $[\{\eta^6\text{-arene}(\text{CO})_2\text{Cr}\}_2\text{SbX}]$ (1–4) have been synthesized by photochemically induced reductive dehalogenation of SbX_3 (X = Cl, Br, I). The electronic and steric features of the complexes 1–4 were modified by varying the coordinated arene (arene = C_6H_6 , mesitylene, hexamethylbenzene, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_3$). 1–4 are more sensitive than analogous complexes with isoelectronic complex fragments $\{\eta^5\text{-Cp}^R(\text{CO})_2\text{Mn}\}$, their instability increasing with increasing number of +I-substituents at the arene. Two X-ray crystal structure investigations confirmed the expected trigonal planar coordination of $\text{Sb}^{(I)}$. The complexes $[\{\text{arene}(\text{CO})_2\text{Cr}\}_2\text{SbX}]$ proved to be less acidic at the Sb centre than other complexes of the type $[\{\text{L}_n\text{M}\}_2\text{SbX}]$ ($\text{L}_n\text{M} = (\text{CO})_5\text{Cr}$, $\text{Cp}^R(\text{CO})_2\text{Mn}$) revealing a high π -backbonding capacity of the complex fragments $\{\text{arene}(\text{CO})_2\text{Cr}\}$.

Zusammenfassung

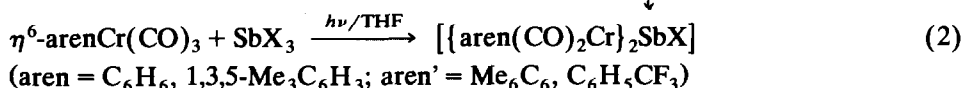
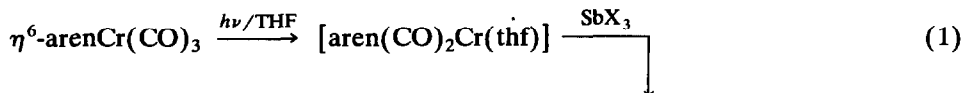
Durch photochemisch induzierte reduktive Enthalogenerung von SbX_3 (X = Cl, Br, I) wurden Übergangsmetallkomplexe mit zweifach-verbrückenden Antimon(I)halogeniden SbX als Liganden synthetisiert, $[\{\eta^6\text{-aren}(\text{CO})_2\text{Cr}\}_2\text{SbX}]$ (1–4). Durch Variation des koordinierten Arens können die elektronischen und sterischen Eigenschaften der Komplexe 1–4 gezielt beeinflusst werden (aren = C_6H_6 , Mesitylen, Hexamethylbenzol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_3$). 1–4 sind instabiler als analoge Komplexe mit isoelektronischen Komplexfragmenten $\{\eta^5\text{-Cp}^R(\text{CO})_2\text{Mn}\}$, ihre Instabilität steigt mit der Zahl von +I-Substituenten am Aromaten. Durch zwei Kristallstrukturuntersuchungen wurde die erwartete trigonal-planare Koordination am $\text{Sb}^{(I)}$ bestätigt. Die Komplexe $[\{\text{aren}(\text{CO})_2\text{Cr}\}_2\text{SbX}]$ zeigen eine geringere Acidität des Sb-Zentrums als andere Komplexe des Typs $[\{\text{L}_n\text{M}\}_2\text{SbX}]$ ($\text{L}_n\text{M} = (\text{CO})_5\text{Cr}$, $\text{Cp}^R(\text{CO})_2\text{Mn}$), was eine hohe π -Rückbindungskapazität der Komplexfragmente $\{\text{aren}(\text{CO})_2\text{Cr}\}$ anzeigt.

Die Stabilisierung reaktiver Spezies in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallatomen ist ein Feld moderner Komplex- und Clusterchemie von

ungebrochener Attraktivität. Häufig verwendete Gruppen zur Stabilisierung sind die 16-Elektronen-Übergangsmetallfragmente $\{\eta^5\text{-Cp}^R(\text{CO})_2\text{Mn}\}$ (Cp^R meistens C_5H_5 , MeC_5H_4 , Me_5C_5 , Me_4EtC_5) [1]. Wenig bekannt ist hingegen über die stabilisierenden Eigenschaften der hierzu isoelektronischen Komplexfragmente $\{\eta^6\text{-aren}(\text{CO})_2\text{Cr}\}$ [2]. Die nötigen Ausgangsverbindungen $[\text{arenCr}(\text{CO})_3]$ sind einfach und in großer Vielfalt zugänglich [3–5] und erlauben somit leichter eine Variation der elektronischen und sterischen Verhältnisse, als dies mit Fragmenten $\{\text{Cp}^R(\text{CO})_2\text{Mn}\}$ möglich wäre. Das verglichen mit $\{\text{Cp}^R(\text{CO})_2\text{Mn}\}$ -Fragmenten größere Donor/Akzeptorverhältnis der $\{\text{aren}(\text{CO})_2\text{Cr}\}$ -Fragmente [6] läßt für diese eine besondere Eignung zur Stabilisierung elektronenarmer Spezies vermuten. Hohes π -Rückbindungsvermögen von Fragmenten $\{\pi\text{-aren}(\text{CO})_2\text{Cr}\}$ spiegelt sich in einer Reihe spektroskopischer und chemischer Eigenschaften von Verbindungen mit dieser Baueinheit wider, z. B. $\nu(\text{CO})$ -IR: $\nu(\text{CO})$ $[\text{Me}_6\text{C}_6\text{Cr}(\text{CO})_3] = 1962, 1988$, $\nu(\text{CO})$ $[\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3] = 1987, 1917$, $\nu(\text{CO})$ $[\text{CpMn}(\text{CO})_3] = 2035, 1953 \text{ cm}^{-1}$ (jeweils in Cyclohexan) [7]. NMR- [4,8] und UV/VIS-Spektren [4] erlauben ähnliche Rückschlüsse. Chemische Hinweise geben z. B. das inerte Verhalten bezüglich CO-Substitution von $[\text{Me}_6\text{C}_6(\text{CO})_2(\text{NO})\text{Cr}]^+$ im Vergleich zu $[\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{NO})\text{Mn}]^+$ [9] oder die Metallbasizität entsprechender Komplexe [4]. Ein neues Beispiel für die Vorzüge elektronenreicher Komplexfragmente in bestimmten Fällen ist der Hydrido-Stannyl-Komplex $[\text{mes}(\text{CO})_2\text{Cr}(\mu\text{-H})\text{SnPh}_3]$ [10].

Während sich als effiziente Quelle für $\{\text{Cp}^R(\text{CO})_2\text{Mn}\}$ -Fragmente in letzter Zeit die Carbonylmetallate $[\{\text{Cp}^R(\text{CO})_2\text{Mn}\}_2\text{H}_n]^{(2-n)-}$ ($n = 0, 1$) etabliert haben [11,12], blieben Versuche zur Isolierung der zu diesen isoelektronischen Anionen $[\{\text{aren}(\text{CO})_2\text{Cr}\}_2\text{H}_n]^{(2-n)-}$ ($n = 0, 1$; $\text{aren} = \text{C}_6\text{H}_6, 1,3,5\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_3 = \text{mes}, \text{Me}_6\text{C}_6 = \text{hmb}, \text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_3$) bislang erfolglos [13]. Die mononuclearen Anionen $[\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6(\text{CO})_2\text{CrH}_n]^{(2-n)-}$ ($n = 0, 1$) sowie Derivate davon [14] und $[\eta^4\text{-C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3]^{2-}$ [15] sind aber bekannt.

Die reduktive Enthalogenerung von Halogeniden der Elemente der fünften Hauptgruppe [16,17] hat sich als ergiebiger Zugang zu einer Vielfalt an Übergangsmetallkomplexen und -clustern mit Liganden der fünften Hauptgruppe erwiesen. Auf diesem Weg gelang nun erstmals auch die Synthese von Stibinidenkomplexen der Zusammensetzung $[\{\eta^6\text{-aren}(\text{CO})_2\text{Cr}\}_2\text{SbX}]$ (Tab. 1). Für $\text{aren} = \text{C}_6\text{H}_6$ und mes ergab nur die Tieftemperatur-Cophotolyse (Gl. 2) von Chromtricarbonylkomplex und Antimonhalogenid SbX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) befriedigende Ergebnisse, während die entsprechenden Stibinidenkomplexe mit $\text{aren} = \text{hmb}$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_3$ nur auf indirektem photochemischem Weg (Gl. 1) durch Umsetzung von $[\text{aren}(\text{CO})_2\text{Cr}(\text{thf})]$ mit SbX_3 zugänglich sind.



X	aren/aren':	C_6H_6	mes	hmb	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_3$
Cl		1a	2a	3a	4a
Br		1b	2b		4b
I		1c	2c		4c

Tabelle 1

Spektroskopische Daten der Stibinidenkomplexe 1–4 ^a

Komplex	$\nu(\text{CO})$ (cm^{-1}) ^{b,c} (CH_2Cl_2)	λ_{max} (ϵ_0) [nm ($\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)] ^d (CH_2Cl_2)	¹ H-NMR ^{b,c} (CDCl_3)
1a	1941.5; 1898.5	624.8 (8400); 528.5 (6400); 378.7 (9200, sh); 297.4 (34300)	5.45 (S)
1b	1945.0; 1902.5	632.2 (8300); 537.1 (6500); 381.8 (4700, sh); 320.3 (20700)	5.46 (S)
1c	1944.0; 1900.5	648.1 (8300); 549.6 (9900); 395.2 (5600); 320.9 (19000)	5.45 (S)
2a	1926.5; 1885.5	657.2 (8200); 523.7 (4800); 383.5 (5500, sh); 295.1 (17400)	2.23 (S; CH_3); 5.17 (S; CH)
2b	1929.0; 1886.0	665.6 (8600); 533.7 (7300); 388.5 (6600); 314.3 (10900)	2.23 (S; CH_3); 5.17 (S; CH)
2c	1930.5; 1888.0	683.1 (6000); 549.6 (7600); 406.9 (5600); 329.3 (14900)	2.23 (S; CH_3); 5.18 (S; CH)
3a	1913.5; 1872.0	665.3 (7200); 537.3 (6400); 390.2 (5900); 298.2 (18100)	2.25 (S)
4a	1960.5; 1922.0	624.2 (10100); 530.8 (5200); 394.4 (5800, sh); 291.5 (19400)	5.54 (br. M; <i>m</i> -H); 5.65 (br. M; <i>o</i> -H); 5.86 (br. M; <i>p</i> -H)
4b	1963.0; 1922.0	636.4 (10200); 542.1 (5400); 393.5 (4600, sh); 307.6 (21200)	5.53 (br. M; <i>m</i> -H); 5.66 (br. M; <i>o</i> -H); 5.87 (br. M; <i>p</i> -H)
4c	1962.0; 1923.5	653.1 (10200); 556.3 (7500); 405.2 (5500); 318.4 (17600)	5.50 (br. M; <i>m</i> -H); 5.67 (br. M; <i>o</i> -H); 5.83 (br. M; <i>p</i> -H)

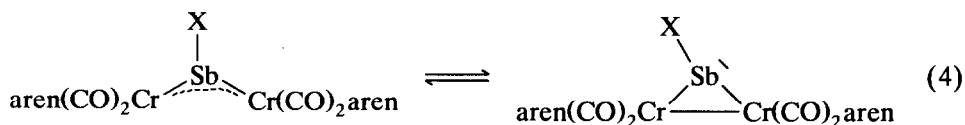
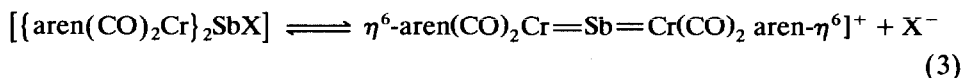
^a FD-MS (sehr geringe Intensitäten): jeweils $[M]^+$, $[M-X]^+$ (Basispeak, für 3a einziger Peak), bei schnellem Aufheizen des Emitters gelegentlich $[(\text{aren}(\text{CO})_2\text{Cr})_2\text{Sb}]_2^+$, Isotopenverteilungen, soweit beobachtet, in Übereinstimmung mit berechneten Häufigkeiten. ^b 293 K. ^c Die langwelligeren Banden weisen Schultern in Richtung kleinerer Wellenzahlen auf. ^d Die molaren Extinktionswerte sind aufgrund der Empfindlichkeit und mangelnden Reinheit der Verbindungen 4a, b nur untere Grenzwerte; 1a–c, 2a–c und 3a wurden unmittelbar vor der Messung in der Küvette aus $[(\text{C}_6\text{H}_6(\text{CO})_2\text{Cr})_2\text{Sb}(\text{phen})]\text{PF}_6$ (phen = 1,10-Phenanthrolin), $[(\text{mes}(\text{CO})_2\text{Cr})_2\text{Sb}]\text{BPh}_4$ bzw. $[(\text{hmb}(\text{CO})_2\text{Cr})_2\text{Sb}][\text{GaCl}_4]$ und $[\text{R}_4\text{N}]\text{X}$ erzeugt [13,28]. ^e In 4a–c ist die Reihenfolge der Resonanzen *para*- und *ortho*-ständiger Protonen gegenüber $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_3\text{Cr}(\text{CO})_3]$ vertauscht [29], während die Komplexbildung von $\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_3$ an $(\text{Cr}(\text{CO})_3)$ lediglich eine Hochfeldverschiebung aller Signale bewirkt.

4c ist auch aus PhSbI_2 und $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_3\text{Cr}(\text{CO})_3]$ erhältlich (auch in Gegenwart von Zn-Staub als Reduktionsmittel). Aus Reaktionen zwischen $^1\text{BuSbCl}_2$ und $[\text{arenCr}(\text{CO})_3]$ oder $[\text{aren}(\text{CO})_2\text{Cr}(\text{thf})]$ konnte kein Produkt isoliert werden.

Der Zusatz von Zn-Staub oder Mg-Pulver als Reduktionsmittel erwies sich in einigen exemplarisch untersuchten Fällen als nicht förderlich. Die Reaktionen gemäß Gl. 1 und 2 sind insofern bemerkenswert, als der zu 1a isoelektronische Komplex $[(\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn})_2\text{SbCl}]$ auf analogem Weg nicht zugänglich ist [18] und Inidenkomplexe $[(\text{L}_n\text{M})_2\text{EX}]$ (E = Element der 5. Hauptgruppe) häufig lichtempfindlich sind. Die Ausbeuten an den Stibinidenkomplexen 1–4 sind mäßig bis gut (ca. 50–70%). Es ist aber schwierig, die Verbindungen in jedem Einzelfall analysenrein zu erhalten, da sie polarer sind als die jeweiligen Antimontrihalogenide, Dipolmomente μ [D] von SbX_3 (X = Cl, Br, I): 3.9, 2.8, 1.58 [19], von

[$\text{arenCr}(\text{CO})_3$] ($\text{aren} = \text{C}_6\text{H}_6$, Mesitylen, Hexamethylbenzol): 4.92–6.48 [20], so daß die Aufarbeitung der Rohprodukte erschwert ist. **1–4** sind, im Gegensatz zu ihren $\{\text{Cp}^R(\text{CO})_2\text{Mn}\}$ -Analoga, völlig unlöslich in Pentan. **1–4** sind sehr oxidationsempfindlich, mit zunehmender Zahl von $+I$ -Substituenten am Aren nimmt die Instabilität zu; **3a** neigt an der Luft zur Selbstentzündung. Unter Schutzgas tritt auch bei -75°C allmählich Zersetzung zu den entsprechenden Arenen und grünlichen, in organischen Lösungsmitteln unlöslichen Pulvern ein. Die Verbindungen **4** mit dem stark elektronenziehenden CF_3 -Substituenten (Gruppen elektronegativität von CF_3 : $3.49 \geq X \geq 3.10$) [21] erwiesen sich als nicht deutlich stabiler als die Benzolderivate **1**. Über $\{\text{aren}(\text{CO})_2\text{Mo}\}$ und $\{\text{aren}(\text{CO})_2\text{W}\}$ als 16-Elektronen-Übergangsmetall-Komplexfragmente ist wenig bekannt [22].

Weitere Eigenschaften von **1–4** entsprechen den Erwartungen für Stibinidenkomplexe: Die Verbindungen sind intensiv farbig (dunkelblau-violett). Die UV/VIS-Spektren weisen aber im Vergleich zu denen der Mn-Analoga einige charakteristische Unterschiede auf: **1–4** zeigen zwei langwellige Absorptionsmaxima im Gegensatz zu nur einem bei den Mn-Komplexen [16]. Das Verhältnis der Intensitäten der beiden langwelligen Übergänge verschiebt sich mit zunehmender Ordnungszahl des Halogensubstituenten zugunsten des zweitlangwelligsten Übergangs; in **1, 2, 4c** ($X = \text{I}$) ist der zweitlangwelligste Übergang intensiver als der langwelligste. Die Wellenlänge der langwelligsten Absorption ist im Fall der Cr-Komplexe stets größer als bei den Mn-Komplexen. Die Ursachen für diese Beobachtungen sind noch nicht klar, Schweratomeffekte können wohl ausgeschlossen werden, denn der Zusatz von MeI zu den zu spektroskopierenden Lösungen brachte keine Veränderungen in den UV/VIS-Spektren. Ebenso konnten in einigen exemplarisch durch temperaturabhängige UV/VIS-Spektroskopie (Bereich 298–178 K, in CH_2Cl_2) untersuchten Fällen keine Hinweise auf Gleichgewichte folgender Art gefunden werden:



Gl. 3 wurde zusätzlich durch Zugabe von X^- zu den Probelösungen ausgeschlossen.

Zwei der neuen Stibinidenkomplexe, **1b** und **2a**, wurden mittels Einkristallröntgenbeugung untersucht (Fig. 1, Tab. 2) [23*]. Wie aufgrund der theoretischen Beschreibung des Bindungssystems des Gerüsts Cr–Sb–Cr als $3c-4\pi$ -System zu erwarten, wurden für die Sb-Atome trigonal-planare Koordinationen gefunden [16]. Die maximale Abweichung einzelner Atome von der durch die beiden Cr-, das Sb- und das Halogenatom gelegten besten Ebene beträgt in **1b** 5.4 pm, in **2a** fällt die Bindung Sb–Cl in eine C_2 -Achse, die zentrale Einheit Cr_2SbCl ist daher völlig planar. Die Cr–Sb-Bindungen sind, verglichen mit der Bindung in

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deuten eine Bemerkung in der Literaturliste an.

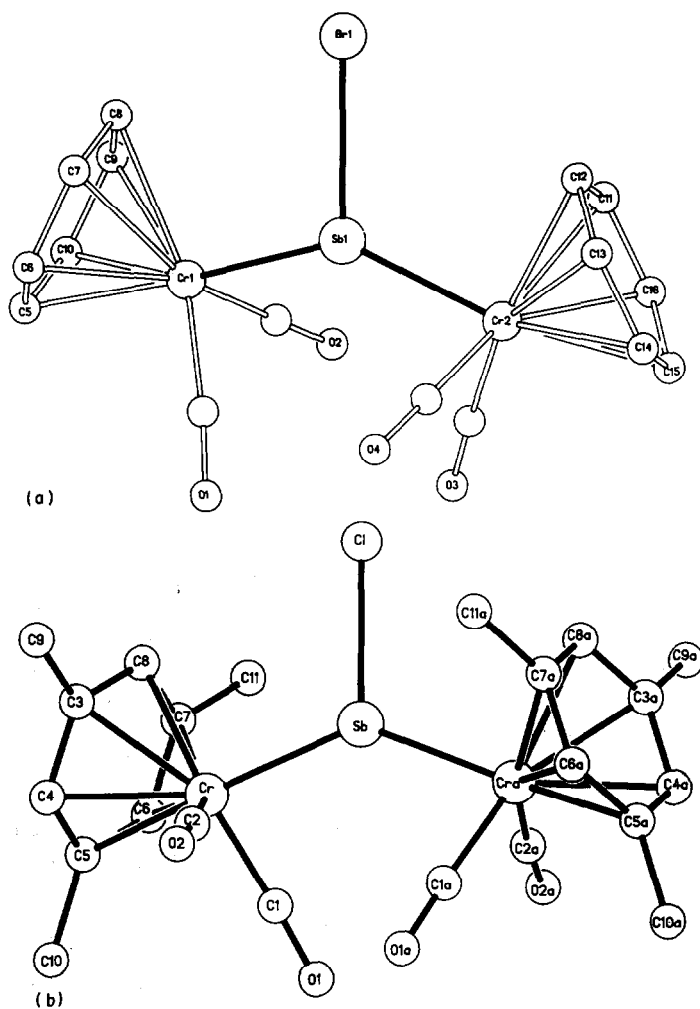
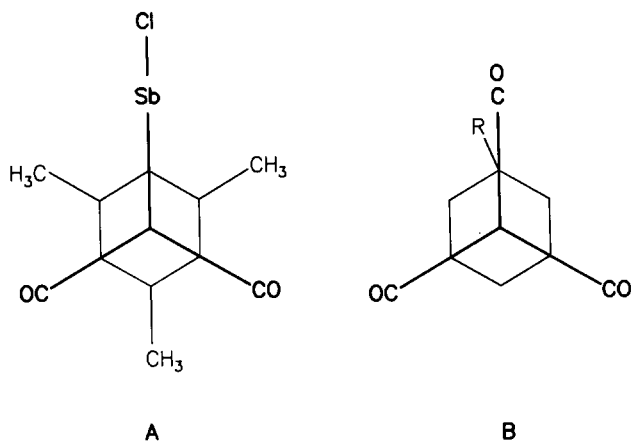


Fig. 1. Kristallstrukturen von $[(C_6H_6(CO)_2Cr)_2SbBr]$ (**1b**) (oben), und $[(mes(CO)_2Cr)_2SbCl]$ (**2a**) (unten).

$[(CO)_5CrSbPh_3]$ ($Cr-Sb = 261.70(3)$ pm) [24], auf etwa 244 pm verkürzt, worin sich ihr partieller Mehrfachbindungscharakter, verstärkt durch den induktiven Effekt der Halogensubstituenten, manifestiert. Ansonsten entsprechen die Kristallstrukturen von **1b** und **2a** weitgehend der von $[(Cp'(CO)_2Mn)_2SbBr]$, insbesondere nehmen die $\{aren(CO)_2Cr\}$ -Fragmente die annähernd gleiche Rotationsstellung wie $\{Cp'(CO)_2Mn\}$ in $[(Cp'(CO)_2Mn)_2SbBr]$ ein, was der optimalen Überlappung zwischen den π -Donor(Rückbindungs-)orbitalen der Cr-Atome und den leeren p -Akzeptororbitalen der Sb-Zentren entspricht [25]. Schultern an den Banden der CO-Streckschwingungen deuten jedoch, in Einklang mit Fenske-Hall-Rechnungen [26], das Vorliegen unterschiedlicher Rotamere in Lösung an [16].

Vermutlich aus sterischen Gründen nimmt die Einheit $L(CO)_2Cr(mes)$ in **2a** annähernd die *anti*-ekliptische Struktur A ein, während in Tricarbonylchromkom-

plexen $+I$ - oder $+M$ -monosubstituierter Arene im Kristall üblicherweise die *syn*-ekliptische Form **B** gefunden wird [4].



Im Unterschied zur Festkörperstruktur von $[(Cp'(CO)_2Mn)_2SbBr]$ [25], bei der eine lockere Wechselwirkung zwischen dem Antimonzentrum eines Komplexes mit dem Bromsubstituenten eines Nachbarkomplexes besteht, ist weder in **1b** noch in **2a** eine solche Wechselwirkung festzustellen. Die Erklärung kann zwanglos mit der größeren Donorfähigkeit von $\{aren(CO)_2Cr\}$ -Fragmenten erfolgen [6,4,7,8,10], die die Elektrophilie des Hauptgruppenzentrums mindert.

Die Konformation von **1b** im Kristall ist am ehesten als gestaffelt wie für unsubstituiertes $[C_6H_6Cr(CO)_3]$ [27] zu beschreiben.

Ein charakteristisches Reaktionsmuster von Komplexen mit μ_2 -Inidenliganden der fünften Hauptgruppe ist die Addition von Lewis-Basen an das Hauptgruppenzentrum, da das Elektronendefizit der Sextettspezies RE im Komplex nur teilweise durch Rückbindung Übergangsmetall E aufgehoben wird [16]. Während einige Stibinidenkomplexe $\{[(CO)_5M]_2SbR\}$ ($M = Cr, Mo$) nur in Form von Basenaddukten faßbar waren [30], zeigen **1–3** bei 25°C keine Affinität zu einzähnigen Basen wie Ph_3P , Pyridin, Aminen, DMSO, Halogenidionen. Durch temperaturabhängige

Tabelle 2

Wichtige Abstände (pm) und Winkel (°) in **1b** und **2a**

	1b	2a
Sb–X ^a	268.9(5)	255.6(2)
Sb–Cr	246.1(4); 242.9(6)	244.9(2)
Cr–Z ^b	173.3; 170.9	171.4
Sb–X' ^c	530.0	758.3
Cr1–Sb–Cr2 (Cr–Sb–Cra)	141.1(2)	136.6(1)
Z1–Cr1–Cr2–Z2 (Z–Cr–Cra–Za)	–65.6	–66.8
X–Sb–Cr–Z	–19.3; –25.1	19.6

^a X = Br: **1b**, X = Cl: **2a**; ^b Cr–Z: Abstand Chrom – Schwerpunkt Arenring; ^c Sb–X' = kürzester intermolekularer Abstand zwischen Sb und X.

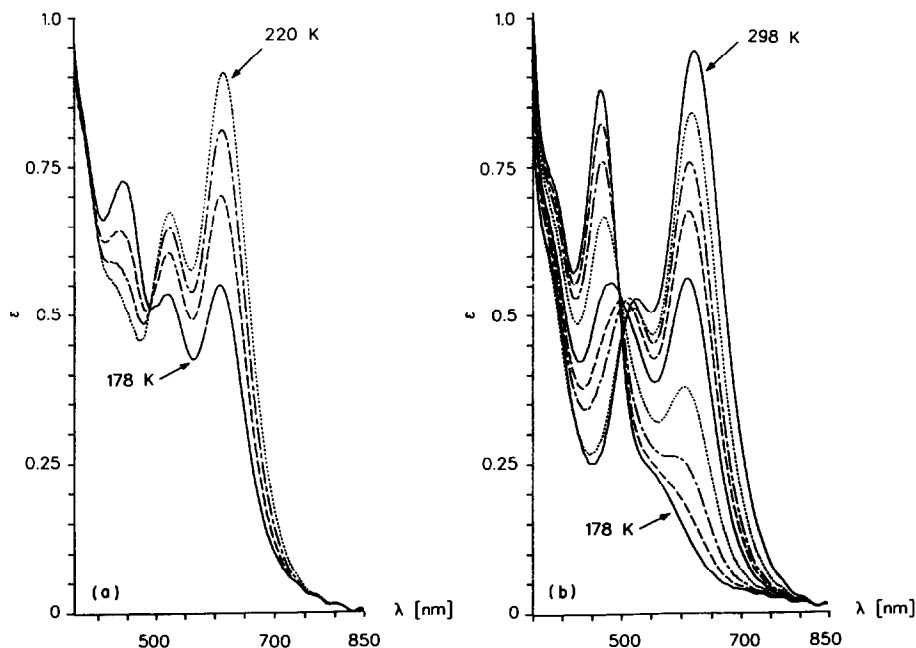
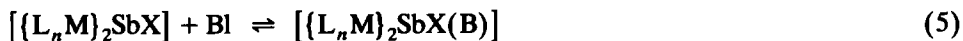


Fig. 2. Temperaturabhängige UV/VIS-Spektren von $[(C_6H_6(CO)_2Cr)_2SbBr]/DABCO$ ($DABCO = 1,4$ -Diazabicyclo[2.2.2]octan) (links, Meßtemperaturen 178, 190, 200, 220 K) und $[(C_6H_6(CO)_2Cr)_2SbCl]/(S)C(NHMe)_2$ (rechts, Meßtemperaturen 178, 190, 200, 210, 220, 230, 240, 260, 298 K) in CH_2Cl_2 .

UV/VIS-Spektroskopie (Fig. 2) wurde jedoch in zwei Fällen exemplarisch gezeigt, daß bei tiefer Temperatur reversible Adduktbildung gemäß Gl. 5 erfolgt:



Durch Aufhebung des $3c-4\pi$ -Inidensystems bei Basenaddition werden die UV/VIS-Absorptionsbanden kurzweilig verschoben, die Addukte sind gelb bis orangerot.

Man erkennt, daß die Adduktbildung mit dem sterisch anspruchsvollen, N -zentrierten Donor $DABCO$ auch bei tiefer Temperatur nicht annähernd vollständig ist, während mit dem weicheren und sterisch anspruchsloseren S -Donor $(S)C(NHMe)_2$ bei 178 K das Gleichgewicht praktisch vollständig auf Seiten des Adduktcomplexes liegt. Wie die Werte in Tab. 3 zeigen, kommt es jedoch in beiden untersuchten Fällen bereits bei 298 K zu Wechselwirkungen zwischen Stibinidenkomplex und Base: Bei Abwesenheit jeglicher Interaktion sollten alle Werte — λ_{max} , $\Delta\lambda_{max}$, ϵ_1/ϵ_2 — bei Zusatz der Base unverändert bleiben, verglichen mit denen ohne Base.

Über die Synthese kationischer Komplexe mit μ_2 -Sb-Brückenliganden aus den hier beschriebenen Stibinidenkomplexen wird gesondert berichtet werden [28].

Experimenteller Teil

Arbeitsmethoden und Geräte

Alle Arbeiten wurden mit der Schlenkrohrtechnik unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Luft in einer Atmosphäre nachgereinigten Argons (H_2O -Ent-

Tabelle 3

Numerische Werte zu den Absorptionsmaxima der UV/VIS-Spektren in Fig. 2

Verbindung ^a	T (K)	λ_{\max} (nm)	$\Delta\lambda_{\max}$ (nm) ^b	ϵ_1/ϵ_2 ^c
1a	293	624.8; 528.5	96.3	1.14
1b	293	632.2; 537.1	95.1	1.28
1a *	298	623.7; 527.1	96.6	1.80
1a · SC(NHMe) ₂	178	465.2		
1b *	178	619.0; 532.0	87.0	1.03
	220	626.3; 535.7	90.6	1.34
	298	632.2; 535.7	96.5	1.49
1b · DABCO	178	452.4		

^a **1a** *, **1b** * bedeuten, die Werte gelten für **1a** und **1b** in Gegenwart von SC(NHMe)₂ bzw. DABCO.^b $\Delta\lambda_{\max}$ = Differenz der λ_{\max} der beiden langwelligen Absorptionen; ^c ϵ_1/ϵ_2 = Quotient der Extinktionen der beiden langwelligen Absorptionen.

fernung durch Molekularsieb 4 Å der Fa. Merck, O₂-Entfernung durch einen CuO-Katalysator der Fa. BASF) durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden unter Stickstoff getrocknet (Petrolether 40/60, CH₂Cl₂ mit CaH₂; Et₂O, THF mit Na/Benzophenon). THF für photochemische Umsetzungen wurde vor der Bestrahlung im Vakuum entgast und mit Argon gesättigt. Die zur Chromatographie verwendeten Säulenmaterialien (Kieselgel z. A. 0.063–0.200 mm, für die Chromatographie, Fa. Baker, Kieselgel 60 silanisiert 0.063–0.200 mm, Fa. Merck) wurden bei ca. 10⁻² hPa entgast und unter Argon aufbewahrt. Chromatographien erfolgten bei -35°C. Photochemische Umsetzungen wurden in kühlbaren Langkolben-Tauchlampen-Apparaturen [31] aus Duranglas 50 unter Verwendung eines Quecksilberhochdruckstrahlers Original Hanau TQ 150, Fa. Heraeus, durchgeführt. IR-Spektren: Perkin-Elmer 983G, CaF₂-Küvetten. UV/VIS-Spektren: Perkin-Elmer Lambda 9, Hellma Quarzglasküvetten, Temperaturregelung: Oxford Instruments ITC4 and DN1704, NMR-Spektren: Bruker AC 200, ¹H bei 200.132 MHz, interner Standard durch Lösungsmittel, $\delta(\text{CHCl}_3) = 7.24$. MS: Finnigan MAT 8230, FD aus CH₂Cl₂. Schmelzpunkte: Gallenkamp MFB 595 010 M (nicht korrigiert), Differenzkalorimetrie: Mettler TA 4000-System, Inertgas Stickstoff, Heizrate 10 K min⁻¹. CHN-Analysen: Mikroanalytisches Labor im Hause, CHN-Analysator der Firma Heraeus. Glovebox: Mecaplex, Schutzgas Stickstoff.

Ausgangsverbindungen: [arenCr(CO)₃] (aren = C₆H₆, 1,3,5-Me₃C₆H₃, Me₆C₆, C₆H₅CF₃) [3], PhSbI₂ [32], ^tBuSbCl₂ [33].

[C₆H₅CF₃Cr(CO)₃] [29]

10.00 g (45 mmol) Cr(CO)₆ wurden in einer Mischung aus 240 ml ⁿBu₂O, 20 ml THF und 30 ml C₆H₅CF₃ 40 h unter Rückfluß gerührt (Einhalskolben mit Liebigkühler). Vor allem in den ersten Stunden aus der Reaktionslösung heraussublimierendes Cr(CO)₆ wurde durch das Lösungsmittelgemisch selber in den Kolben zurückbefördert, indem durch kurzes Ein- und Ausschalten des Rührers ein Siedeverzug herbeigeführt wurde. Nach dem Erkalten wurden flüchtige Bestandteile bei ca. 10⁻² hPa abkondensiert und nicht umgesetztes Cr(CO)₆ schließlich bei 10⁻² hPa/50°C absublimiert. Der grünlich-gelbe Rückstand wurde in 100 ml CH₂Cl₂ gelöst, die Lösung wurde über eine Schicht von 3 cm Kieselgel

filtriert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abkondensiert, ohne das Schlenkrohr von außen zu erwärmen, wobei sich das Produkt in glänzenden, gelben Kristallen abschied. Ausbeute: 10.80 g (84% bez. $\text{Cr}(\text{CO})_6$). Elementaranalyse: Gef.: C, 43.04; H, 1.54. $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{CrF}_3\text{O}_3$ ber.: C, 42.57; H, 1.79%. Schmelzpunkt: 49°C. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 293 K): $\delta = 5.27$ (M, 2H; *m*-H), 5.49 (M, 1H; *p*-H), 5.65 (M, 2H; *o*-H). $\nu(\text{CO})$ (cm^{-1} , CH_2Cl_2): 1985.5s, 1916.5vs.

$[\{\text{aren}(\text{CO})_2\text{Cr}\}_2\text{SbX}]$ (*aren* = C_6H_6 , 1,3,5- $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_3$, *X* = Cl, Br, I) (**1a**, **b**, **c**, **2a**, **b**, **c**)

Die Komplexe **1**, **2a–c** wurden sämtlich nach dem gleichen Verfahren hergestellt; Details sind Tab. 4 zu entnehmen.

Tabelle 4

Synthese der Stibinidenkomplexe **1**, **2a–c**

Komplex	Edukte	Aufarbeitung (Elutionsmittel)	Ausbeute	Analyse ber. (gef.) (%)
1a	500 mg (2.3 mmol) $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$, 220 mg (1.0 mmol) SbCl_3	1. CH_2Cl_2 / PE (70/30) 2. CH_2Cl_2	0.41 g ^a (80%)	$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{ClCr}_2\text{O}_4\text{Sb}$ <i>M</i> = 529.463 C, 36.30 (26.30) H, 2.28 (2.21) 1a · 0.88 SbCl_3 : <i>M</i> = 730.199 ber. C, 26.32, H, 1.66
1b	500 mg (2.3 mmol) $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$, 370 mg (1.0 mmol) SbBr_3	1. CH_2Cl_2 / PE (60/40) 2. CH_2Cl_2 / PE (90/10)	0.34 g (58%)	$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{BrCr}_2\text{O}_4\text{Sb}$ <i>M</i> = 573.914 C, 33.49 (32.60) H, 2.11 (2.83)
1c	500 mg (2.3 mmol) $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$, 500 mg (1.0 mmol) SbI_3	1. CH_2Cl_2 / PE (50/50) 2. CH_2Cl_2 / PE (60/40)	0.33 g (53%)	$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{Cr}_2\text{IO}_4\text{Sb}$ <i>M</i> = 620.915 C, 30.95 (29.56) H, 1.95 (2.48)
2a	500 mg (2.0 mmol) $\text{mesCr}(\text{CO})_3$, 200 mg (0.9 mmol) SbCl_3	1. CH_2Cl_2 / PE (70/30) 2. CH_2Cl_2	0.52 g ^a (97%)	$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{ClCr}_2\text{O}_4\text{Sb}$ <i>M</i> = 613.624 C, 43.06 (33.33) H, 3.94 (4.15) 2a · 0.79 SbCl_3 : <i>M</i> = 793.830 ber. C, 33.29; H, 3.05
2b	500 mg (2.0 mmol) $\text{mesCr}(\text{CO})_3$, 310 mg (0.9 mmol) SbBr_3	1. CH_2Cl_2 / PE (50/50–70/30) 2. CH_2Cl_2 / PE (80/20)	0.31 g (55%)	$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{BrCr}_2\text{O}_4\text{Sb}$ <i>M</i> = 658.075 C, 40.15 (39.46) H, 3.68 (3.74)
2c	500 mg (2.0 mmol) $\text{mesCr}(\text{CO})_3$, 450 mg (0.9 mmol) SbI_3	CH_2Cl_2 / PE (50/50)	0.46 g (73%)	$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{Cr}_2\text{IO}_4\text{Sb}$ <i>M</i> = 705.076 C, 37.48 (35.46) H, 3.43 (3.70)

^a Die Chlorstibinidenkomplexe ließen sich chromatographisch nur unzulänglich vom SbCl_3 trennen, Angaben zur Ausbeute an **1a**, **2a** sind daher beträchtlich zu hoch.

Tabelle 5

Synthese der Stibinidenkomplexe **3a**, **4a–c**

Komplex	Edukte	Aufarbeitung (Elutionsmittel)	Ausbeute	Analyse ber. (gef.) (%)
3a	500 mg (1.7 mmol) hmbCr(CO) ₃ 120 mg (0.5 mmol) SbCl ₃	1. CH ₂ Cl ₂ (600 ml) 2. CH ₂ Cl ₂ /THF (95/5) (200 ml)	0.27 g (74%)	C ₂₈ H ₃₆ ClCr ₂ O ₄ Sb M = 697.785 C, 48.20 (46.51) H, 5.20 (5.33)
4a	500 mg (1.8 mmol) C ₆ H ₅ CF ₃ Cr(CO) ₃ 180 mg (0.8 mmol) SbCl ₃	1. CH ₂ Cl ₂ /PE (20/80–30/70) (700 ml) 2. CH ₂ Cl ₂ /PE (40/60–50/50) (200 ml)	0.17 g ^a	C ₁₈ H ₁₀ ClCr ₂ F ₆ O ₄ Sb M = 665.460
4b	500 mg (1.8 mmol) C ₆ H ₅ CF ₃ Cr(CO) ₃ 290 mg (0.8 mmol) SbBr ₃	1. CH ₂ Cl ₂ /PE (20/80) (600 ml) 2. CH ₂ Cl ₂ /PE (40/60) (300 ml)	0.32 g ^b (56%)	C ₁₈ H ₁₀ BrCr ₂ F ₆ O ₄ Sb M = 709.911 C, 30.45 (27.21) H, 1.42 (1.75)
4c	500 mg (1.8 mmol) C ₆ H ₅ CF ₃ Cr(CO) ₃ 400 mg (0.8 mmol) SbI ₃	1. CH ₂ Cl ₂ /PE (20/80) (600 ml) 2. CH ₂ Cl ₂ /PE (40/60) (400 ml)	0.37 g (61%)	C ₁₈ H ₁₀ Cr ₂ F ₆ IO ₄ Sb M = 756.912 C, 28.56 (28.23) H, 1.33 (0.99)

^a Das Produkt war auch nach zweifacher Chromatographie harzig, genaue Einwaagen für CH-analytische Zwecke waren nicht möglich. Unter den Bedingungen, unter denen **4a** eluiert wurde, läuft auch SbCl₃ an Kieselgel. ^b Die gefundenen CH-Analysenwerte passen für **4b**·CH₂Cl₂, ber. C, 27.30; H, 1.60, doch wurde ¹H-NMR-spektroskopisch kein CH₂Cl₂ gefunden.

Eine Lösung des jeweiligen [arenCr(CO)₃] und SbX₃ in 300 ml THF wurde 3–3.5 h lang bestrahlt. Die anfangs gelbe Lösung färbte sich bereits nach wenigen Minuten über grün nach blau-violett (im Fall der stärker aciden Chlorverbindungen **a** wurde auch Rotfärbung entsprechend der Bildung von THF-Addukten **1**, **2a**·THF bei tiefer Temperatur beobachtet). Die Quecksilberhochdrucklampe wurde dabei mit einem Umlaufkryostaten auf –30 bis –40°C gekühlt. Die gesamte Photolyseapparatur wurde mit einem Isopropanol-Slushbad von außen auf –90°C gekühlt. Das THF wurde nach Beendigung der Bestrahlung im Vakuum abkondensiert. Der dunkle Rückstand wurde in 100 ml CH₂Cl₂/PE (30/70) gelöst und als Lösung auf eine kurze Kieselgelsäule (5 cm) aufgetragen und chromatographiert. Zunächst wurde mit 600 ml eines Gemisches aus CH₂Cl₂ und PE [arenCr(CO)₃] (gelb) und SbX₃ (farblos bzw. nicht zu erkennen) eluiert, dann mit ca. 200 ml Lösungsmittelgemisch (siehe Tab. 4) die Komplexe **1**, **2a–c**. Die Lösungsmittel wurden im Vakuum ohne äußeres Erwärmen des Schlenkrohres abkondensiert, wobei sich **1**, **2a–c** als mikrokristalline, dunkelblaue Pulver abschieden.

Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten durch Kühlungskristallisation aus Et₂O/PE erhalten werden, doch kam es dabei stets zur teilweisen

Zersetzung der Komplexe, so daß die CH-Analysenwerte umkristallierter Proben nicht besser waren als die der mikrokristallinen Pulver.

[{aren(CO)₂Cr}₂SbX]: **3a** (aren = Me₆C₆; X = Cl) und **4a, b, c** (aren = C₆H₅CF₃; X = Cl, Br, I)

Eine Lösung des jeweiligen [arenCr(CO)₃] in 300 ml THF wurde 3–3.5 h lang bestrahlt. Die Quecksilberhochdrucklampe wurde dabei mit einem Umlaufkryostaten auf –30°C gekühlt. Die bestrahlte Lösung wurde in ein Schlenkrohr umgefüllt und mit SbX₃ versetzt. Das THF wurde im Vakuum abkondensiert, wobei sich die Farbe der Lösung von rot-braun nach dunkelblau änderte. Der dunkle, harzige Rückstand wurde in 100 ml CH₂Cl₂/PE (30/70) gelöst und als Lösung auf eine kurze Kieselgelsäule (5 cm) aufgetragen und chromatographiert. Zunächst wurden [arenCr(CO)₃] (gelb) und SbX₃ (farblos bzw. nicht zu erkennen), dann die Komplexe **3a** und **4a–c** eluiert (Tabelle 5). Der Rest der Aufarbeitung sowie die Züchtung von Einkristallen geschahen wie oben bei **1, 2** beschrieben.

4c aus C₆H₅CF₃Cr(CO)₃ und PhSbI₂

500 mg (1.8 mmol) [C₆H₅CF₃Cr(CO)₃] wurden wie oben beschrieben in THF bestrahlt. Die bestrahlte Lösung wurde mit 360 mg (0.8 mmol) PhSbI₂ und 0.20 g (3 mmol) Zn-Staub versetzt. Nach Abkondensieren des Lösungsmittels im Vakuum verblieb ein bräunlicher, harziger Rückstand. Chromatographische Aufarbeitung wie oben beschrieben lieferte nach einem Vorlauf von [C₆H₅CF₃Cr(CO)₃] (gelb) und PhSbI₂ (orange) **4c** (blau). Ausbeute: 0.28 g (50% bez. PhSbI₂).

Dank

Wir danken Frau S. Fiedler und Herrn S. Pitter für die Aufnahme der Massenspektren, der Belegschaft des mikroanalytischen Labors im Hause für die Mühe bei der Durchführung der Elementaranalysen und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247) sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Förderung.

Literatur

- 1 K.G. Caulton, *Coord. Chem. Rev.*, 38 (1981) 1; R. Gross und W. Kaim, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 869; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 856.
- 2 A.J. Rest, J.R. Sodeau und D.J. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1978) 651.
- 3 C.A.L. Mahaffy und P.L. Pauson, *Inorg. Synth.*, 19 (1979) 154; *ibid.*, 28 (1990) 136.
- 4 R. Davis, L.A.P. Kane-Maguire in G. Wilkinson, F.G.A. Stone, E.W. Abel (Hrsg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 3, Pergamon Press, New York, 1. Aufl., 1982, S. 953.
- 5 M. Hudecek und S. Toma, *J. Organomet. Chem.*, 393 (1990) 115; *ibid.*, 406 (1991) 147.
- 6 D.A. Brown, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 10 (1959) 39; D.A. Brown und H. Sloan, *J. Chem. Soc.*, (1962) 3849.
- 7 R.D. Fischer, *Chem. Ber.*, 93 (1960) 165.
- 8 N.A. Ogorodnikova und D.N. Kravtsov, *Polyhedron*, 9 (1990) 1.
- 9 N.G. Connelly und R.L. Kelly, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1974) 2334.
- 10 H. Piana, U. Kirchgäßner und U. Schubert, *Chem. Ber.*, 124 (1991) 743.
- 11 P. Oltmanns und D. Rehder, *J. Organomet. Chem.*, 345 (1988) 87; K. Plöbl, G. Huttner und L. Zsolnai, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 482; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 28 (1989) 446.

- 12 A. Strube, G. Huttner, J. Heuser und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, 356 (1988) C9; F. Ettl, G. Huttner und L. Zsolnai, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 1525; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 28 (1989) 1496; F. Ettl, G. Huttner und W. Imhof, *J. Organomet. Chem.*, 397 (1990) 299; A. Strube, G. Huttner und L. Zsolnai, *ibid.*, 399 (1990) 267; F. Ettl, G. Huttner, L. Zsolnai und C. Emmerich, *ibid.*, 414 (1991) 71.
- 13 F. Bringewski, Dissertation, Universität Heidelberg 1990.
- 14 V.S. Leong und N.J. Cooper, *Organometallics*, 6 (1987) 2000.
- 15 V.S. Leong und N.J. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 2644.
- 16 G. Huttner und K. Evertz, *Acc. Chem. Res.*, 19 (1986) 406; G. Huttner, *Pure Appl. Chem.*, 58 (1986) 585.
- 17 N.C. Norman, *Chem. Soc. Rev.*, 17 (1988) 269; A.H. Cowley, N.C. Norman und M. Pakulski, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 6844; A.H. Cowley, N.C. Norman, M. Pakulski, D.L. Bricker und D.H. Russell, *ibid.*, 107 (1985) 8211; R.A. Bartlett, H.V. Rasika Dias, K.M. Flynn, H. Hope, B.D. Murray, M.M. Olmstead und P.P. Power, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 5693; R.A. Bartlett, H.V. Rasika Dias, K.M. Flynn, M.M. Olmstead und P.P. Power, *ibid.*, 109 (1987) 5699.
- 18 J. von Seyerl, L. Wolfahrt und G. Huttner, *Chem. Ber.*, 113 (1980) 2868.
- 19 P. Kisluk, *J. Chem. Phys.*, 22 (1954) 86.
- 20 E.O. Fischer und S. Schreiner, *Chem. Ber.*, 92 (1959) 938; E.W. Randall und L.E. Sutton, *Proc. Chem. Soc., London*, (1959) 93.
- 21 J. Mullay, *Struct. Bonding (Berlin)*, 66 (1987) 1.
- 22 B.P. Byers und M.B. Hall, *Organometallics*, 6 (1987) 2319.
- 23 Syntex (Nicolet) R3m/V-Diffraktometer, Mo-K α -Strahlung ($\lambda_1 = 0.71073 \text{ \AA}$), Lösung und Verfeinerung mit dem Programmsystem SHELXTL PLUS, G.M. Sheldrick, Universität Göttingen 1988. 1b: C₁₆H₁₂BrCr₂O₄Sb, triklin, $P\bar{1}$ (Nr. 2); a 862.9(4), b 935.8(4), c 1198.4(4) pm; α 90.09(3), β 109.30(3), γ 96.22(3) $^\circ$; V 907.2 $\cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 2$; T 293 K; $2^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$; $2.5 \leq \dot{\omega} \leq 29.3^\circ \text{ min}^{-1}$; 2226 unabhängige Reflexe, davon 1485 beobachtete (Intensitätsverlust im Verlauf der Messung von ca. 70%), 134 verfeinerte Parameter, $R_1 = 0.0976$, $R_2 = 0.0831$. 2a: C₂₂H₂₄ClCr₂O₄Sb, monoklin, $C2/c$ (Nr. 15); a 1308.1(3), b 1278.6(3), c 1523.8(4) pm; β 105.34(4) $^\circ$; V 2465(1) $\cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 4$; T 293 K; $2^\circ \leq 2\theta \leq 46^\circ$; $2.6 \leq \dot{\omega} \leq 29.3^\circ \text{ min}^{-1}$; 1835 unabhängige Reflexe, davon 1635 beobachtete, 130 verfeinerte Parameter, $R_1 = 0.0331$, $R_2 = 0.0316$. Weitere Informationen zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2 unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56167, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 24 A.J. Carty, N.J. Taylor, A.W. Coleman und M.F. Lappert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1979), 639.
- 25 U. Weber, L. Zsolnai und G. Huttner, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 281.
- 26 N.M. Kostic und R.F. Fenske, *J. Organomet. Chem.*, 233 (1982) 337.
- 27 B. Rees und P. Coppens, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 29 (1973) 2516.
- 28 F. Bringewski, G. Huttner, W. Imhof und L. Zsolnai, (Publikationen) in Vorbereitung.
- 29 F. van Meurs, J.M. van der Toorn und H. van Bekkum, *J. Organomet. Chem.*, 113 (1976) 341.
- 30 B. Sigwarth, U. Weber, L. Zsolnai und G. Huttner, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 3114; U. Weber, G. Huttner, O. Scheidsteger und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, 289 (1985) 357.
- 31 W.P. Fehlhammer, W.A. Herrmann, K. Öfele in G. Brauer (Hrsg.), *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Bd. 3, Ferdinand Enke, Stuttgart, 3. Aufl. 1981, S. 1799; W. Strohmeier, *Angew. Chem.*, 76 (1964) 873; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 3 (1964) 730.
- 32 H. Schmidt, *Liebigs Ann. Chem.*, 421 (1920) 174.
- 33 H.J. Breunig, W. Kanig, *Chem.-Ztg.*, 102 (1978) 263.