

Zwei strukturell verschiedenartige Stibocenium-Kationen¹

Helmut Sitzmann^a, Yvonne Ehleiter^a, Gotthelf Wolmershäuser^a, Achim Ecker^b,
Christoph Üffing^b, Hansgeorg Schnöckel^{b,*}

^a Fachbereich Chemie der Universität Erwin-Schrödinger-Str., D-67663 Kaiserslautern, Germany

^b Institut für Anorganische Chemie der Universität Engesserstraße, Geb. Nr. 30.45, D-76131 Karlsruhe, Germany

Eingegangen 5 Juni 1996

Abstract

After most recent results in alkali metal cyclopentadienide chemistry we succeeded in preparing two structurally different sandwich compounds of antimony: $[\text{Cp}_2^*\text{Sb}]^+ \text{AlCl}_4^-$ **1** and $[\text{Cp}_2^*\text{Sb}]^+ \text{AlI}_4^-$ **2** ($\text{Cp}^* = 1,2,4\text{-tri(tert-butyl)cyclopentadienyl}$; $\text{Cp}^\circ = \text{pentamethylcyclopentadienyl}$). The cations of **1** and **2**, which are isoelectronic with stannocene and similar to their lighter group homologue $[\text{Cp}_2^*\text{As}]^+$, are the first structurally characterized representatives of the stibocenium-species.

Zusammenfassung

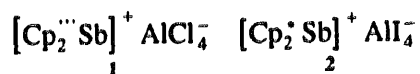
Nach den jüngsten Ergebnissen bei den Alkalimetall-Cyclopentadieniden gelang die Synthese von Sandwichverbindungen vom "anderen Ende" des Hauptgruppenelementblockes mit den strukturell unterschiedlichen Verbindungen $[\text{Cp}_2^*\text{Sb}]^+ \text{AlCl}_4^-$ **1** und $[\text{Cp}_2^*\text{Sb}]^+ \text{AlI}_4^-$ **2** ($\text{Cp}^* = 1,2,4\text{-tri(tert-butyl)cyclopentadienyl}$; $\text{Cp}^\circ = \text{Pentamethylcyclopentadienyl}$). Die zum Stannocen isoelektronischen und dem Gruppenhomologen $[\text{Cp}_2^*\text{As}]^+$ ähnelnden Kationen von **1** und **2** bilden die ersten strukturell charakterisierten Vertreter der Stibocenium-Spezies.

Keywords: Main group metallocenes; Pnicogenium cations; Stibocenium cations; Sandwich compounds; Aluminium compounds; Antimony compounds

1. Einleitung

Metallocenartige Verbindungen von Elementen der 2. und 14. Gruppe des Periodensystems wie MgCp_2 und SnCp_2 sind schon seit längerer Zeit bekannt. In jüngster Zeit konnten auch andere Spezies mit Zentralatomen aus der 1. und 13. Gruppe strukturell charakterisiert werden. Hierbei sind Verbindungen wie $[\text{Cp}_2^*\text{Al}]^+$ [1], $[\text{TiCp}_2]^+$ [2] und $[\text{LiCp}_2]^+$ [3] zu nennen. Kürzlich gelang für Metalle dieser Gruppe sogar die Darstellung der ersten Tripeldecker-Verbindungen bei Hauptgruppenelementen: $[\text{Ti}_2\text{Cp}_3]^+$ [4] und $[\text{Cs}_2\text{Cp}_3]^+$ [5]. Trotz der

rasanten Entwicklung auf dem Gebiet der Hauptgruppenelementmetallocene war die von Jutzi im Jahre 1983 beschriebene Arsenoceniumverbindung $[\text{Cp}_2^*\text{As}]^+ \text{BF}_4^-$ [6] das bislang einzige Beispiel für Sandwich-Spezies aus der Gruppe der Pnicogene. Unabhängig voneinander gelang nun in Kaiserslautern und Karlsruhe die Synthese und Strukturaufklärung von zwei Verbindungen mit Stibocenium-Kationen mit unterschiedlichem Kippwinkel am Metallzentrum:



$\text{Cp}^* = 1,2,4\text{-tri(tert-butyl)cyclopentadienyl}$,
 $\text{C}_5\text{H}_2^t\text{Bu}_3 = 1,2,4$

$\text{Cp}^\circ = \text{Pentamethylcyclopentadienyl}$, C_5Me_5

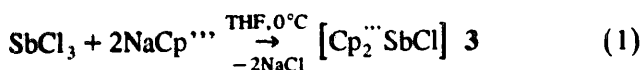
Die Gründe für diese strukturellen Befunde werden anhand vergleichender Bindungsbetrachtungen diskutiert.

¹ Frau Professor M. Baudler zum 75. Geburtstag gewidmet.

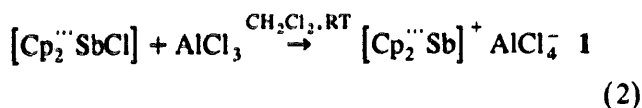
* Corresponding author. Fax: (+49) 721 608 4854.

2. Ergebnisse und Diskussion

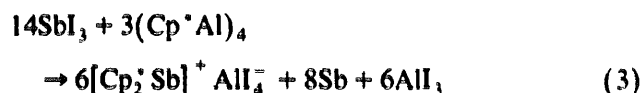
Setzt man Antimontrichlorid mit zwei Äquivalenten Natrium-1,2,4-tri(*tert*-butyl)cyclopentadienid ($\text{Cp}^{\text{t}}\text{Na}$) um, so erhält man in guter Ausbeute rotes $[\text{Cp}_2^{\text{t}}\text{SbCl}]$



welches mit Aluminiumtrichlorid als Lewis-Säure in nahezu quantitativer Reaktion zum Tetrachloroaluminat $[\text{Cp}_2^{\text{t}}\text{Sb}]^+ \text{AlCl}_4^-$ **1** umgesetzt werden kann.



Das analoge $[\text{Cp}_2^{\text{t}}\text{Sb}]^+$ -Kation konnte nach der gleichen Synthesestrategie bislang mit AlCl_4^- als Gegenanion nicht isoliert werden. ($[\text{Cp}_2^{\text{t}}\text{Sb}]\text{BF}_4$ konnte zwar bereits 1983 synthetisiert, jedoch nicht strukturell aufgeklärt werden [6].) Jetzt gelang seine Darstellung bei der äquimolaren Umsetzung von $\text{Cp}^{\text{t}}\text{Al}$ mit SbI_3 in Toluol. Dabei bildet sich nach Gl. (3) bei Raumtemperatur ein dunkler, flockiger Niederschlag von Sb.



Nach Einengen des Filtrats entstehen aus der gelben Lösung bei -20°C innerhalb eines Tages gelb-orange, nadelförmige Kristalle von $[\text{Cp}_2^{\text{t}}\text{Sb}]^+ \text{AlI}_4^-$ **2**.

1 und **2** sind nur unter strengem Luftausschluß haltbar. MS- und NMR-spektroskopische Untersuchungen geben starke Hinweise für das Vorliegen sandwichartiger Strukturen. Wegen der niedrigen Energieunterschiede zwischen den Koordinationsvarianten unterschiedlicher Haptizität sind aber sichere Aussagen über die Struktur der in Lösung vorliegenden Spezies aufgrund NMR-spektroskopischer Untersuchungen nicht möglich. Im kristallinen Zustand konnten für **1** und **2** die Strukturen der Stibocenium-Kationen durch Röntgenbeugungsmethoden ermittelt werden (Abbn. 1 und 2).

1: Daten zur Kristallstrukturanalyse eines $0.80 \text{ mm} \times 0.30 \text{ mm} \times 0.20 \text{ mm}$ großen Kristalls bei $183(2) \text{ K}$: $a = 10.263(1)$, $b = 23.166(3)$, $c = 16.750(2) \text{ \AA}$, $\beta = 100.95(1)^\circ$, $V = 3909.9(8) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.287 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 1.022 \text{ mm}^{-1}$, $4.3 \leq 2\theta \leq 55.0^\circ$, 8937 Reflexe wurden auf einem Siemens P4-Diffraktometer gemessen ($\text{Mo K}\alpha$, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, ω -Scans, Graphitmonochromator), Strukturlösung mit dem Programm SHELXS-86 [7], 5641 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ zur Vollmatrix-Verfeinerung von 317 Parametern nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate benutzt, Absorptionskorrektur empirisch, $R1(I > 2\sigma(I)) = 0.0509$, gewichteter R -Wert (alle Daten): $wR2 = 0.1008$. Weitere Daten zur Kristallstruk-

turuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

2: Daten zur Kristallstrukturanalyse eines $0.3 \text{ mm} \times 0.1 \text{ mm} \times 0.1 \text{ mm}$ großen Kristalls bei $200(2) \text{ K}$: $a = 10.427(7)$, $b = 15.637(8)$, $c = 17.468(10) \text{ \AA}$, $\beta = 94.80(5)^\circ$, $V = 2838.1(29) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.169 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 5.358 \text{ mm}^{-1}$, ω -Scan-Abtastmodus ($\Delta\omega = 0.7^\circ$), $3.5 \leq 2\theta \leq 50.0^\circ$, 10889 Reflexe wurden auf einem Vierkreisdiffraktometer (Stoe STADI4) gemessen ($\text{Mo K}\alpha$, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, Graphitmonochromator), 4987 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.1408$), Strukturlösung mit direkten Methoden (SHELX-86 [7]), 2333 Reflexe mit $F > 4\sigma(F)$ zur Vollmatrix-Verfeinerung von 238 Parametern nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen $|F^2|$ benutzt (SHELXL-93 [8]), H-Atome nach dem Reitermodell mit fixiertem isotropen U ; $R1(F > 4\sigma(F)) = 0.0479$, gewichteter R -Wert (alle Daten): $wR2 = 0.1295$, Restelektronendichten max. 1.420 , min. $-1.317 \text{ e \AA}^{-3}$. Die kristallographischen Daten (ohne Struktur Faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als "supplementary publication no. CCDC-179-XXX" beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (Telefax: (+44) 1223 336 033; E-mail: teched@chem-crys.cam.ac.uk).

Die Mittelwerte der Sb-C-Distanzen für **1** und **2** unterscheiden sich mit 259 und 260 pm nur geringfügig. Deshalb sind auch die Abstände vom Zentralatom zur Ringmitte (Cp-M) mit $\text{ca. } 230 \pm 1 \text{ pm}$ nahezu iden-

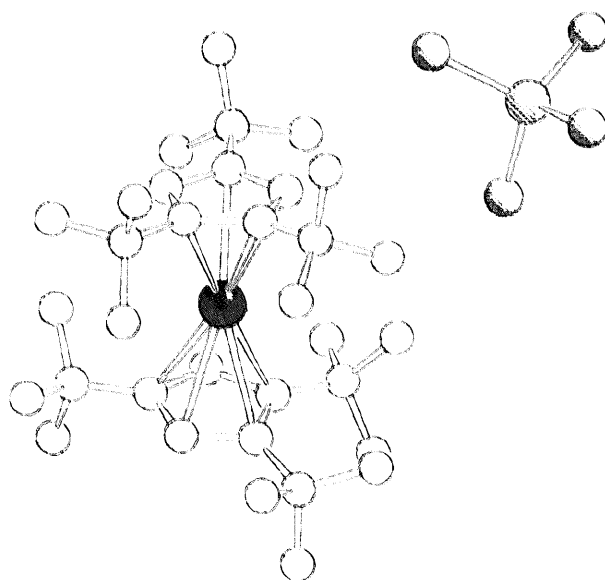


Fig. 1. **1** im Kristall. (Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.)

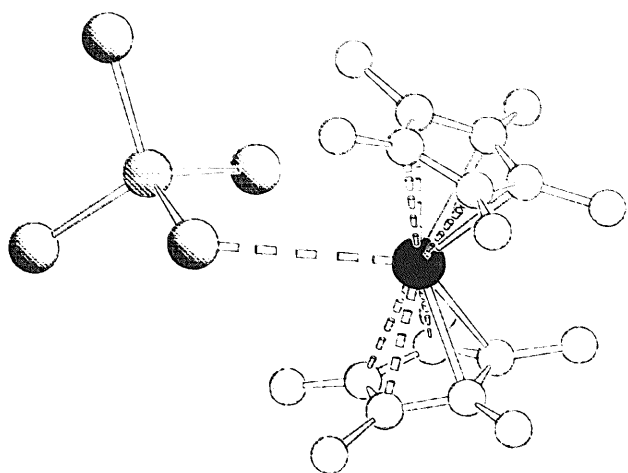


Fig. 2. 2 im Kristall. (Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.)

tisch. Sie liegen damit in einem Bereich, der typisch ist für Antimonverbindungen mit π -gebundenen Cp-Liganden [9,10].

Deutlich unterscheiden sich 1 und 2 allerdings hinsichtlich ihrer $\text{Cp}_2\text{-Sb-Cp}_2$ -Winkel: Während der Winkel zwischen den besten Ebenen der beiden Liganden für 1 nur 11.8° beträgt-d.h. in 1 (Abb. 1) liegt eine nahezu lineare $\text{Cp}_2\text{-Sb-Cp}_2$ -Einheit vor-, beträgt der Winkel zwischen den Cp-Ringen in 2 36.3° . Die $\text{Cp}_2\text{-M-Cp}_2$ -Winkel sind für unterschiedliche Spezies weniger gut zum Vergleich geeignet, da aufgrund z. T. unterschiedlicher Haptizitäten der Cp-Ringe die Verbindungslinie vom Ringzentrum zum Zentralatom oft nicht mit der Mittelsenkrechten zusammenfällt.

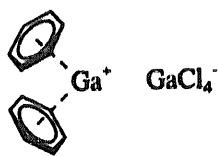
Wie ist die unterschiedliche Abwinkelung der Liganden in 1 und 2 zu verstehen? In Verbindung 2 liegen signifikant kürzere Abstände vom Sb-Zentrum zu den AlX_4^- -Anionen vor als in 1:

$$1: d(\text{Sb-Al}) = 694\text{--}779 \text{ pm}$$

$$2: d(\text{Sb-Al}) = 526\text{--}777 \text{ pm}$$

Dabei ist jedem Kation in 2 bevorzugt mit kurzem Abstand von 526 pm ein Anion an der durch die Winkelung geöffneten Seite zugeordnet (Abb. 2). Diese Geometrie erinnert an die isoelektronischen Verbindungen mit Ga^+ -Teilchen, die durch Aromaten stabilisiert werden, z.B.: $(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Ga}^+ \text{GaCl}_4^-$ (Schema 1) [11].

Nach diesem Befund könnten verstärkt ionische Wechselwirkungen für die unterschiedliche Geometrie in 1 und 2 verantwortlich gemacht werden. Gegen diese



Scheme 1. $(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Ga}^+ \text{GaCl}_4^-$.

Vermutung spricht jedoch, daß in dem zu 2 isoelektronischen aber neutralen Stannocen $\text{Cp}_2^+ \text{Sn}$ [12] mit 36° die gleiche Geometrie der Cp^+ -Reste beobachtet wird wie in 2. Auch für das oben erwähnte Arsenocenium-Kation $[\text{Cp}_2^+ \text{As}]^+$ wird mit 36.5° eine nahezu ähnliche Anordnung der Cp^+ -Ringe gefunden. Werden hingegen die Methylgruppen im Cp^+ -Ring durch die sehr sperrigen Phenyl- oder Isopropylgruppen ersetzt, dann wird auch in den resultierenden Stannocenen $(\text{C}_5\text{Ph}_5)_2\text{Sn}$ [13] und $(\text{C}_5^i\text{Pr}_5)_2\text{Sn}$ [14] eine planare Anordnung der Cp-Reste erzwungen. Offensichtlich wirken sich die sperrigen *tert*-Butylgruppen in 1 in vergleichbarer Weise auf die Geometrie des Metallocens aus. Die Summe dieser Befunde legt den Schluß nahe, daß die Geometrie in den hier betrachteten Spezies im wesentlichen durch Wechselwirkungen der an den Ringen befindlichen Substituenten eingegrenzt wird.

Ausgehend von einem linearen $\text{Cp}_2\text{-M-Cp}_2$ -Winkel bewirken bei den hier diskutierten Sandwichverbindungen-in Analogie zur Abwinkelung in den Erdalkalidihalogeniden-sowohl Polarisierungseffekte [15] als auch *d*-Beiträge [16] eine Verkleinerung des Winkels mit größer werdendem Zentralatom. Da diese winkelbestimmenden Kräfte, wie ab-initio-Rechnungen zeigen,² jedoch klein sind, wird bereits durch die Annäherung der an den Cp-Resten gebundenen Substituenten eine abstoßende Wechselwirkung erreicht, die den Minimalwert des $\text{Cp}_2\text{-M-Cp}_2$ -Winkels und damit die Gleichgewichtsgeometrie bestimmt. So liegen die experimentell beobachteten C-C-Abstände zwischen den Methylgruppen unterschiedlicher Cp^+ -Ringe für die hier betrachteten Verbindungen mit 350 pm (2) bis 370 pm ($[\text{Cp}_2^+ \text{As}]^+$, $\text{Cp}_2^+ \text{Sn}$) im Bereich kurzer Van-der-Waals-Kontakte [17]. Auch in 1 ist der kürzeste C-C-Abstand zwischen den *tert*-Butylgruppen unterschiedlicher Cp^+ -Ringe mit 373.6 pm nur unwesentlich länger. Ein einfaches Modell, dem ein mechanisches Kraftfeld zugrunde liegt, deutet die Abwinkelung über attraktive Van-der-Waals- Wechselwirkungen innerhalb der Cp-M-Cp-Moleküle [17]. Da abstoßende Wechselwirkungen zwischen den weitgehend negativ geladenen Cp-Resten nicht berücksichtigt wurden, überrascht die gute Übereinstimmung der erzielten Ergebnisse mit den experimentellen Daten.

Neben den bisher beschriebenen Einflüssen können aufgrund der flachen Potentialmulde bei der Winkeldeformation besonders im Kristallgitter auch andere inter-

² Ab-initio-Rechnungen unter Einschluß der Elektronenkorrelation zeigen, daß z. B. für BaCp_2^+ der Grundzustand mit einem $\text{Cp}_2^+\text{-Ba-Cp}_2^+$ -Winkel von 150° nur um 1.5 kJ mol^{-1} günstiger ist als eine Geometrie mit entsprechendem 180° -Winkel. Die starke Basissatzabhängigkeit dieser Rechnungen läßt allerdings vermuten, daß hier noch erhebliche Verbesserungen erreicht werden können, um eine Übereinstimmung mit den experimentellen Daten zu erzielen [16].

molekulare Wechselwirkungen und Coulombpotentiale strukturbestimmend werden.

Aufgrund der bisher angeführten Befunde sollte für kleine Zentralatome eine koplanare Anordnung der Cp-Ringe besonders günstig sein. Folgerichtig wurde diese Geometrie auch für $[\text{Cp}_2^+\text{Al}]^+$ als der kleinsten metallocenartigen Spezies in der Hauptgruppenchemie nachgewiesen [1]. Auf der anderen Seite wird für besonders große Kationen, z. B. für Cp_2^+Ba , ein Winkel von ca. 50° zwischen den Cp^+ -Ringen beobachtet; $\angle(\text{Cp}_2^+\text{Ba}-\text{Cp}_2^+) = 131^\circ$, die Ba-C-Abstände variieren um 15.9 pm [18]. Werden jedoch die fünf Methylgruppen im Cp^+ -Rest durch fünf Isopropylreste ersetzt, so sollte nach theoretischen Überlegungen für die $(\text{C}_3^i\text{Pr}_5)_2\text{Ba}$ -Verbindung eine koplanare Anordnung der C_3^iPr_5 -Ringe resultieren [17].

Die hier für Stibocenium-Kationen experimentell ermittelten Geometrien- $[\text{Cp}_2^+\text{Sb}]^+$ gewinkelt (36°) und $[\text{Cp}_2^+\text{Sb}]^+$ nahezu koplanare Anordnung der Cp^+ -Ringe stellen eine Herausforderung für eine Deutung mit quantenchemischen Methoden dar. Für derartige zuverlässige Vorhersagen ist allerdings aufgrund der sehr flachen Potentialkurve bei der Cp_2 -M- Cp_2 -Abwinkelung ein erheblicher Aufwand erforderlich. Das Fehlen solcher detaillierten theoretischen Untersuchungen ist also nicht verwunderlich. Aber auch ohne theoretische Rechnungen gelingt es, die Gleichgewichtsgeometrien zu verstehen.

In Metallocenen der Hauptgruppenelemente wird der Cp_2 -M- Cp_2 -Winkel bei großen Zentralatomen aufgrund von Polarisierungseinflüssen und *d*-Beteiligungen möglichst soweit verkleinert, bis sich die an den Cp-Ringen gebundenen Substituenten bezüglich ihrer C-Atome auf einen Minimalwert im Bereich von 350–370 pm angenähert haben.

3. Experimenteller Teil

3: Zu einer Lösung von 2.89 g (12.7 mmol) SbCl_3 in 100 ml THF wurde bei 0°C unter Rühren innerhalb von 30 min eine Lösung von 5.94 g (25.3 mmol) Natriumtri(*tert*-butyl)cyclopentadienid in 100 ml THF getropft. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch bei RT noch weitere 18 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde dann bei 10^{-2} Torr entfernt und der Rückstand mit Petrolether aufgenommen. Die Lösung wurde zentrifugiert und das orangefarbene Zentrifugat auf ca. 40 ml eingeeengt. Die Kristallisation bei -78°C ergab 4.37 g (7.0 mmol, 55%) rote Kristalle von **3**; F.p. $134\text{--}136^\circ\text{C}$. Elementaranalyse von $\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{ClSb}$ (**3**): Ber. C 65.44, H 9.37; gef. C 65.20, H 9.40; $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 25°C): $\delta = 6.03$ (s, 4H, Ring-H), 1.51 (s, 36H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.45 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 25°C): $\delta = 143.3$ (s, 4C, C(1,2)), 136.9 (s, 2C, C(4)), 116.1 (d, $^1J(\text{C,H}) = 173$ Hz, 4C, C(3,5)), 34.9 (s, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.9 (q, $^1J(\text{C,H}) =$

126 Hz, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 33.6 (s, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 33.6 (q, $^1J(\text{C,H}) = 128$ Hz, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$); MS (CI-Pos, 120 eV, 150°C): m/z (%) = 587 (7) [M^+], 389 (87) [$(\text{C}_5\text{H}_2^i\text{Bu}_3)\text{SbCl}^+$], 354 (4) [$(\text{C}_5\text{H}_2^i\text{Bu}_3)\text{Sb}^+$], 218 (17) [$(\text{C}_5\text{H}_2^i\text{Bu}_3)^+-\text{CH}_3$], 203 [$(\text{C}_5\text{H}_2^i\text{Bu}_3)^+-2\text{CH}_3$], 177 (10) [$(\text{C}_5\text{H}_3^i\text{Bu}_2)$], 121 (30) [$(\text{C}_5\text{H}_4^i\text{Bu})^+$], 57 (63) [^iBu].

1: Zu einer Lösung von 0.74 g (1.2 mmol) Chlorobis-(tri(*tert*-butyl)cyclopentadienyl)antimon in 20 ml Dichlormethan wurden bei 0°C unter Rühren 0.16 g (1.2 mmol) Aluminiumtrichlorid in fester Form zugegeben. Nach 45–60 min trat eine deutliche Aufhellung der ursprünglich roten Lösung ein. Nach insgesamt 2 h Reaktionsdauer bei 0°C wurde die Lösung auf die Hälfte eingeeengt und mit 4 ml Petrolether überschichtet. Bei -20°C bildeten sich 0.85 g (1.1 mmol; 94%) analysenreine, gelbe, bei RT orangefarbene Kristalle von Bis-(tri(*tert*-butyl)cyclopentadienyl)antimon-tetrachloroaluminat **1**, die sich oberhalb 100°C unter Schwarzfärbung zersetzen. Diffraktometertaugliche Einkristalle konnten durch Kristallisation aus einem Gemisch von Dichlormethan mit wenig Petrolether erhalten werden. Elementaranalyse von $\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{AlCl}_4\text{Sb}$ (**1**): Ber.: C 53.92, H 7.72; gef.: C 53.30, H 7.60; $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{CD}_2\text{Cl}_2$ 1:2, 298 K): $\delta = 6.25$ (s, 4H, Ring-H), 1.38 (s, 36H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.26 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{CD}_2\text{Cl}_2$ 1:2; 298 K): $\delta = 148.4$ (s, 4C, C(1,2)), 143.8 (s, 2C, C(4)), 115.1 (dd, $^1J(\text{C,H}) = 172$ Hz, $^3J(\text{C,H}) = 7$ Hz, 4C, C(3,5)), 34.6 (s, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.6 (q, $^1J(\text{C,H}) = 126$ Hz, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 32.6 (s, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 32.6 (q, $^1J(\text{C,H}) = 127$ Hz, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$); MS (EI-Pos, 70 eV, 220°C): m/z (%) = 587 (2) [$(\text{C}_5\text{H}_2^i\text{Bu}_3)_2\text{Sb}^+$], 531 (1) [$(\text{C}_5\text{H}_2^i\text{Bu}_3)$ ($\text{C}_5\text{H}_3^i\text{Bu}_2$) Sb^+], 354 (1) [$(\text{C}_5\text{H}_2^i\text{Bu}_3)\text{Sb}^+$], 233 (1) [$(\text{C}_5\text{H}_3^i\text{Bu}_2)^+$], 177 (5) [$(\text{C}_5\text{H}_4^i\text{Bu})^+$], 57 (100) [$^i\text{Bu}^+$].

2: Ein Gemisch von 39 mg $(\text{Cp}^+\text{Al})_4$ (0.06 mmol) und 123 mg SbI_3 (0.24 mmol) wird bei Raumtemperatur mit 10 ml Toluol versetzt. Es bildet sich eine gelbe Lösung und ein dunkler, flockiger Niederschlag. Vom Rückstand wird abfiltriert und das Filtrat etwas eingeeengt. Nach 24 h bei -20°C bilden sich gelb-orangefarbene, nadelähnliche Kristalle von **2**.

Dank

Diese Arbeit wurde von der Landesregierung Rheinland-Pfalz, der Deutschen Forschungsgemeinschaft auch im Rahmen des Graduiertenkollegs "Phosphorchemie als Bindeglied verschiedener Chemischer Disziplinen" mit Sach- und Personalmitteln (Stipendium für Y.E.) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. H. Sitzmann dankt Herrn Professor Dr. O.J. Scherer für seine großzügige Unterstützung und Frau Dr. G. Hornung für die Aufnahme von Massenspektren. H. Schnöckel dankt Frau Dr. E. Baum und Frau E. Möllhausen für die Durchführung des Röntgenbeugungsexperiments.

Literaturverzeichnis

- [1] C. Dohmeier, H. Schnöckel, C. Robl, U. Schneider und R. Ahlrichs, *Angew. Chem.*, **105** (1993) 1714; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **32** (1993) 1655.
- [2] D.R. Armstrong, R. Herbst-Irmer, A. Kuhn, D. Moncrieff, M.A. Paver, C.A. Russell, D. Stalke, A. Steiner und D.S. Wright, *Angew. Chem.*, **105** (1993) 1807; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **32** (1993) 1774.
- [3] S. Harder und M.H. Prosenc, *Angew. Chem.*, **106** (1994) 1830; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **33** (1994) 1744.
- [4] D.R. Armstrong, A.J. Edwards, D. Moncrieff, M.A. Paver, P.R. Raithby, M.-A. Rennie, C.A. Russell und D.S. Wright, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1995) 927.
- [5] S. Harder und M.H. Prosenc, *Angew. Chem.*, **108** (1996) 101; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **35** (1996) 97.
- [6] P. Jutzi, T. Wippermann, C. Krüger und H.-J. Kraus, *Angew. Chem.*, **95** (1983) 244; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **22** (1983) 250.
- [7] G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A.*, **46** (1990) 467.
- [8] G.M. Sheldrick, SHELXL-93, eingereicht bei J. Appl. Crystallogr.
- [9] P. Jutzi und H. Saleske, *IX. Int. Conf. Organomet. Chem., Dijon, 1979*, Abstr. A 38; zitiert in P. Jutzi, *Comm. Inorg. Chem.*, **6** (1987) 123. E. Niecke und D. Gudat, persönliche Mitteilung.
- [10] P. Jutzi, *Chem. Rev.*, **86** (1986) 983.
- [11] H. Schmidbaur, *Angew. Chem.*, **97** (1985) 893; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **24** (1985) 893.
- [12] P. Jutzi, F. Kohl, P. Hofmann, C. Krüger und Y.-H. Tsay, *Chem. Ber.*, **113** (1980) 757.
- [13] M.J. Heeg, C. Janiac und J.J. Zuckerman, *J. Am. Chem. Soc.*, **106** (1984) 4259.
- [14] H. Sitzmann und R. Boese, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **622** (1996) 751.
- [15] M. Guido und G. Gigli, *J. Chem. Phys.*, **65** (1976) 1397.
- [16] M. Kaupp, P.V.R. Schleyer, M. Dolg und H. Stoll, *J. Am. Chem. Soc.*, **114** (1992) 8202.
- [17] T.K. Hollis, J.K. Burdett und B. Bosnich, *Organometallics*, **12** (1993) 3385.
- [18] R.A. Williams, T.P. Hanusa und J.C. Huffman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1988) 1045.