

NACKTE HAUPTGRUPPENELEMENTE ALS TRIGONAL PLANAR GEBUNDENE μ_3 -BRÜCKENLIGANDEN

GOTTFRIED HUTTNER*, UTE WEBER, BEATE SIGWARTH, OLAF SCHEIDSTEGER,
 HEINRICH LANG und LASZLO ZSOLNAI

*Lehrstuhl für Synthetische Anorganische Chemie, Fakultät für Chemie, Universität Konstanz, P.B. 5560,
 D-7750 Konstanz (B.R.D.)*

(Eingegangen den 10. August 1984)

Summary

In $(L_nM)_2X$ -Hal compounds which contain a trigonally planar coordinated bridging element ($X = P, As, Sb$) stabilized by two 16-electron L_nM fragments the halogen may be substituted by monovalent organometallic groups. In the resulting molecules the bridging X atoms are coordinated to three metal atoms in a trigonal planar fashion. The syntheses and properties of 12 species of this type (I–IX) are described.

The reaction of $Na_2W_2(CO)_{10}$ with XCl_4 ($X = Ge, Sn$) leads to $[(CO)_5W]_3(\mu_3-X)$ compounds containing trigonally planar coordinated Ge (X) and Sn (XI), respectively. The trigonal planar coordination of the Main Group elements X is confirmed by eight X-ray analyses.

Zusammenfassung

In Komplexen $(L_nM)_2X$ -Hal, in welchen ein trigonal planar koordiniertes Brückenelement ($X = P, As, Sb$) durch zwei 16-Elektronen-Komplexfragmente L_nM stabilisiert ist, kann die Halogenfunktion durch einbindige metallorganische Reste ersetzt werden. Auf diese Weise entstehen Komplexe, welche die Brückenatome X trigonal planar zwischen drei Übergangsmetallen eingebettet enthalten. Synthese und Eigenschaften von 12 Verbindungen dieses Typs (I–IX) werden beschrieben.

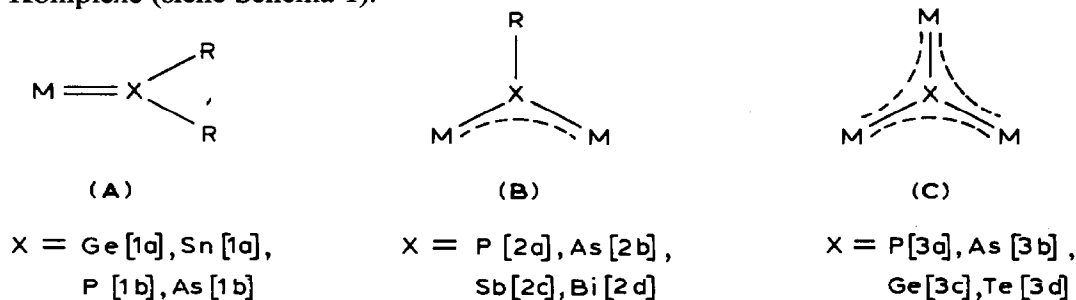
Durch Reaktion von $Na_2W_2(CO)_{10}$ mit XCl_4 ($X = Ge, Sn$) werden die Komplexe $[(CO)_5W]_3(\mu_3-X)$ mit trigonal planar koordiniertem Ge (X) bzw. Sn (XI) erhalten. Die trigonal planare Koordination der Hauptgruppenelemente X wird durch insgesamt acht Röntgenstrukturanalysen belegt.

Trigonal planare Koordination ist für die schweren Hauptgruppenelemente ungewöhnlich. Wir berichten hier über eine Reihe von Verbindungen, welche Phosphor, Arsen, Antimon bzw. Zinn oder Germanium als trigonal planar koordinierte Brückenelemente zwischen drei metallorganischen Fragmenten enthalten.

Zur Stabilisierung einer trigonal planaren Koordination der schwereren Hauptgruppenelemente gegenüber der "normalen" trigonal pyramidalen Bindungs-

form ist es notwendig, dass wenigstens einer der Substituenten eine stabile π -Bindungsbeziehung mit dem p -Orbital des sp^2 -hybridisierten Hauptgruppenelements aufbauen kann. Stannyl- und Germylenkomplexe sind Beispiele aus der IV. Hauptgruppe dafür, dass ein π -bindungsfähiger metallorganischer Rest bereits ausreicht, um die trigonal planare Koordination von Germanium bzw. Zinn zu stabilisieren [1a]. Auch in der V. Hauptgruppe vermag ein π -bindungsfähiger metallorganischer Rest diese Koordinationsform zu induzieren [1b].

Beispiele für Verbindungen, in denen zwei π -bindungsfähige metallorganische Reste die trigonal planare Koordination eines Hauptgruppenelements ermöglichen, sind Phosphiniden- [2a], Arsiniden-, [2b], Stibiniden- [2c] und Bismutiniden- [2d] Komplexe (siehe Schema 1).



R = einbindiger Rest

M = Übergangsmetallkomplexfragment

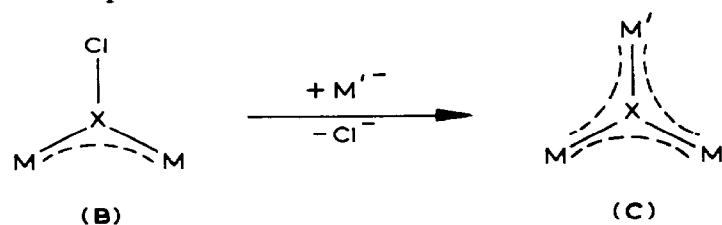
SCHEMA 1. Bindungsformen trigonal planar koordinierter Hauptgruppenelemente der höheren Perioden.

Ist auch der dritte Substituent ein π -bindungsfähiges metallorganisches Fragment, so resultiert eine Bindungsform, in der ein "nacktes" Hauptgruppenelement als trigonal planar koordinierter Brückenligand drei Metalle miteinander verbindet. Komplexe dieser Art sind bisher kaum beschrieben worden und nur für Phosphor [3a], Arsen [3b] sowie Germanium [3c] und Tellur [3d] bekannt (siehe Schema 1).

Im folgenden wird die systematische Synthese solcher Verbindungen für Brückenelemente der V. und IV. Hauptgruppe beschrieben.

Trigonal planare μ_3 -Brückenelemente der V. Hauptgruppe

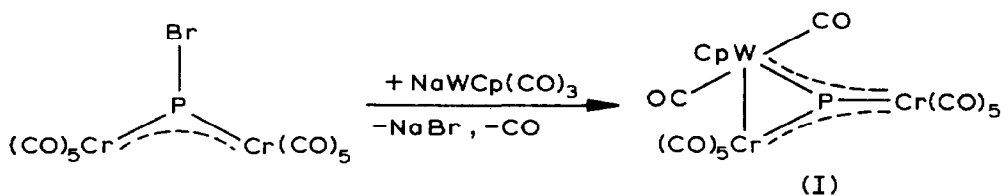
Komplexe mit trigonal planar verbrückenden Phosphor-, Arsen- oder Antimon-Atomen (C) lassen sich systematisch auf dem Weg über Phosphiniden- [2a], Arsiniden- [2b] oder Stibiniden- [2c] Komplexe (B) erhalten. Das Prinzip der meisten hier beschriebenen Reaktionen besteht in der Substitution des Halogenrestes in einem Phosphiniden-, Arsiniden- oder Stibiniden-Komplex durch ein metallorganisches Nucleophil.



μ_3 -Phosphorkomplexe

Trigonal planar verbrückender Phosphor wurde bisher nur an einem Beispiel beschrieben [3a]. Auf dem Weg über $[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2\text{PBr}$ [4] gelingt die Synthese von I auf die gleiche Weise, wie sie früher für den Aufbau von μ_3 -Arsenkomplexen [3b] mit trigonal planarem Arsen beschrieben worden ist.

Bispentacarbonylchrom- μ_2 -Bromphosphiniden, das aus $\text{Na}_2\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}$ und PBr_3 leicht zugänglich ist [4], reagiert mit $\text{NaCpW}(\text{CO})_3$ zur dreikernigen Verbindung I.

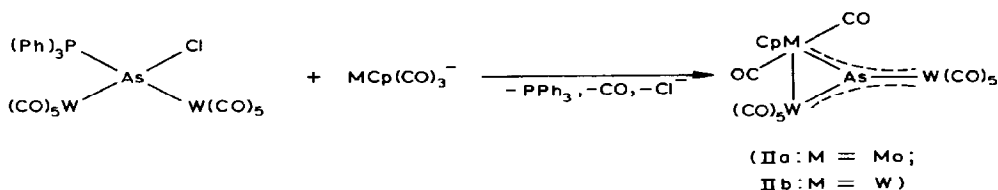


Charakteristisch für die tiefbraune Verbindung I ist die durch die planare μ_3 -Koordinierung des Phosphors zwischen drei Metallen induzierte Tieffeldverschiebung des ^{31}P -NMR-Signals, das mit 945 ppm [5] (-20°C , CD_2Cl_2) ähnlich ungewöhnlich verschoben auftritt wie in dem einzig anderen bisher bekannten Komplex mit trigonal planar koordinierter μ_3 -Phosphorbrücke ($\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu_3\text{-P})_2[\text{MnCp}(\text{CO})_2]_2$, 977 ppm [3a]). Im übrigen stimmt I in seinen spektroskopischen Eigenschaften (IR, ^1H -NMR, siehe Tab. 1) qualitativ gut mit dem strukturhomologen μ_3 -Arsenkomplex $\text{CpW}(\text{CO})_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2(\mu_3\text{-As})$ überein [3b].

Der Bau von I wurde zusätzlich durch eine Röntgenstrukturanalyse belegt [6]. Seine Geometrie ist auch in den feineren Details wie z.B. der relativen Orientierung der ML_n -Fragmente der des Arsenhomologen [3b] (s.o.) sehr ähnlich. Auffallend ist auch hier, dass die Bindung des Brückenelements zum Wolfram wesentlich kürzer ist als die endocyclische P-Cr-Bindung, welche den schwächsten π -Bindungsanteil aufweist. Der exocyclische P-Cr-Abstand ist um etwa 14 pm kürzer als die entsprechende Bindung im dreigliedrigen Ring (siehe Tab. 2, Fig. 1).

μ_3 -Arsenkomplexe

Verbindungen, in denen ein Arsenatom als trigonal planar koordiniertes Brückenelement drei übergangsmetallorganische Komplexfragmente verbindet, wurden bereits früher beschrieben [3b]. Der seinerzeit angegebene Syntheseweg wurde auf die Synthese von II-V übertragen: Für die Darstellung der Verbindung II wurde anstelle des labilen Chlorarsiniden-Komplexes $[\text{W}(\text{CO})_5]_2(\mu_2\text{-AsCl})$ [7] dessen, durch die Reaktion von $\text{Na}_2\text{W}_2(\text{CO})_{10}$ mit AsCl_3 in Gegenwart von PPh_3 , leicht zugängliches Phosphanaddukt [7] eingesetzt:



Das gelbe Phosphanaddukt bildet dabei mit $\text{NaMCp}(\text{CO})_3$ (M = Mo, W) zunächst vermutlich unter PPh_3 -Abspaltung und NaCl -Bildung die offenkettige Verbindung

TABELLE 1
IR-, ¹H-NMR- UND UV-DATEN

| Verbindung | IR (ν(CO)-Streichschwingungen) ^a | ¹ H-NMR (ppm) | UV $\bar{\nu}$ (cm ⁻¹) ϵ (l mol ⁻¹ cm ⁻¹) |
|--|--|--|--|
| CpW(CO) ₂ [Cr(CO) ₅] ₂ (μ ₃ -P) (I) | 2078m, 2036m, 1982sb, 1942sb | 5.5 (D, 5H; J(PH) 1.5 Hz) ^b | |
| CpMo(CO) ₂ [W(CO) ₅] ₂ (μ ₃ -As) (IIa) | 2085m, 2059s, 1985s, 1955sb | 4.5 (S, 5H) ^c | |
| CpW(CO) ₂ [W(CO) ₅] ₂ (μ ₃ -As) (IIb) | 2085m, 2059s, 1985s, 1955sb | 4.5 (S, 5H) ^c | |
| CpMo(CO) ₂ CpMn(CO) ₂ Cr(CO) ₅ (μ ₃ -As) (III) | 2060s, 1958sb, 1898sh | 4.80 (S, 5H) ^c 4.30 (S, 5H) | 14770/15630 ^e 22220/9920 |
| Mn(CO) ₅ [Cr(CO) ₅] ₂ (μ ₃ -As) (IV) | 2110w, 2065m, 2022s, 2018s, 1965sb, 1935sh | | |
| Mn(CO) ₅ [Cr ₂ (CO) ₉](μ ₃ -As) (V) | 2048s, 2036s, 2003s, 1975m, 1936m, 1710m | | |
| [MeCp(CO) ₂ Mn] ₂ [MeCp(CO)Mn] ₂ [μ ₃ -As] ₂ (VI) | 1952sh, 1938sb, 1900sb | 1.60 (S, 3H); 2.25 (S, 3H) 3.8–5.2 (M, 8H) ^c | |

| | | | |
|---|--|---------------------------|---|
| $\text{Mn}(\text{CO})_5[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2(\mu_3\text{-Sb})$ (VII) | 2107w, 2059m, 2032s, 2018m, 1962sb, 1938sh | | 14600/11900/ ^f 22000/6100 |
| $\text{CpMo}(\text{CO})_3[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2(\mu_3\text{-Sb})$ (VIII) | 2069m, 2025s, 2007m, 1967s, 1954s | 5.59 (S, 5H) ^d | 16400/9000/ ^f 24000/16000 |
| $[\text{Cr}(\text{CO})_5]_3(\mu_3\text{-Sb})^- \text{Na}^+ \cdot 2\text{THF}$ (IXa) | 2056w, 2037w, 2014s 1975m, 1949sh, 1937sh | | 16260 Verh. 3/2 ^g 23530 |
| $\text{Mo}(\text{CO})_5[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2(\mu_3\text{-Sb})^- \text{Na}^+ \cdot 2\text{THF}$ (IXb) | 2056w, 2037w, 2014m, 1975m, 1952s, 1939s | | 16390 Verh. 3/2 ^g 23530 |
| $\text{W}(\text{CO})_5[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2(\mu_3\text{-Sb})^- \text{Na}^+ \cdot 2\text{THF}$ (IXc) | 2056w, 2037w, 2013s, 1972m, 1949sh, 1939sb | | 16580 Verh. 3/2 ^g 23800 |
| $[\text{W}(\text{CO})_5]_3(\mu_3\text{-Ge})$ (X) | 2107w, 2082w, 2065s, 2059s, 2013w, 1990sb, 1973sh, 1937w | | |
| $[\text{W}(\text{CO})_5]_3(\mu_3\text{-Sn})$ (XI) | 2093m, 2056s, 2008w, 1979sb, 1947sh | | |

^a In CH_2Cl_2 ; w = schwach, m = mittel, s = stark, sh = Schulter, sb = stark breit. ^b In CDCl_3 (7.25 ppm). ^c In C_6D_6 (7.27 ppm). ^d In CD_2Cl_2 (5.30 ppm). ^e In Toluol. ^f In CH_2Cl_2 . ^g In THF; absolute Extinktionswerte wurden nicht bestimmt.

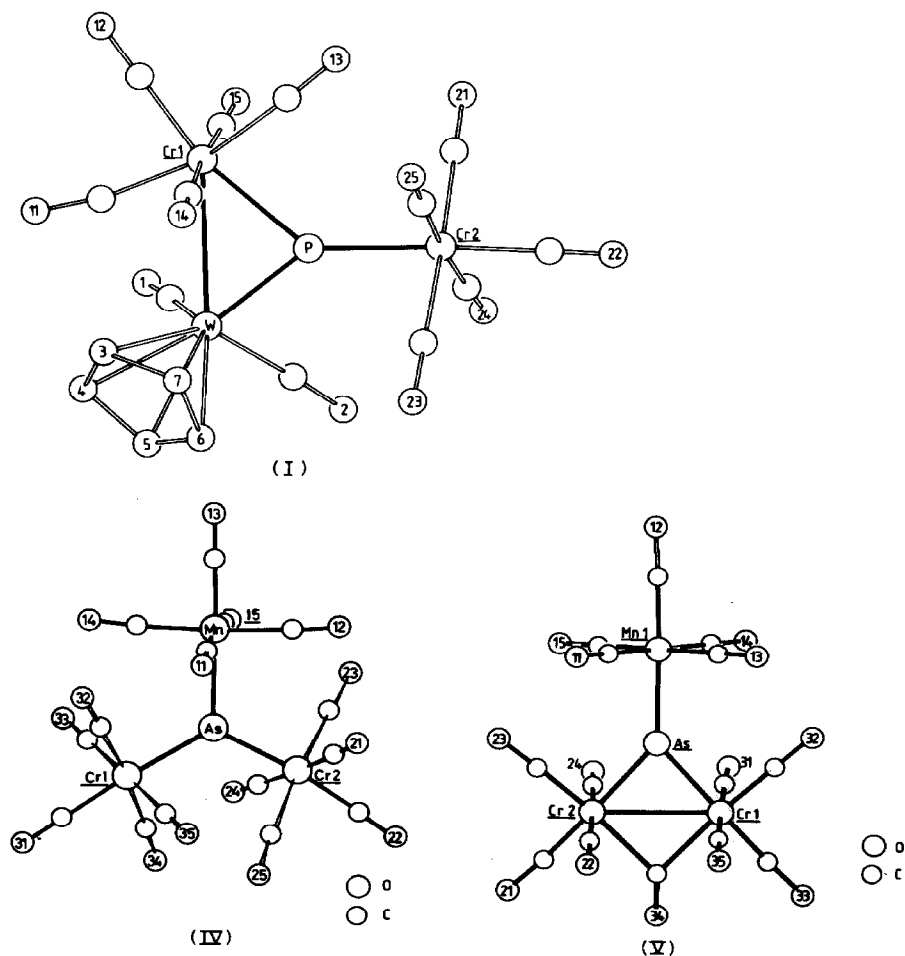
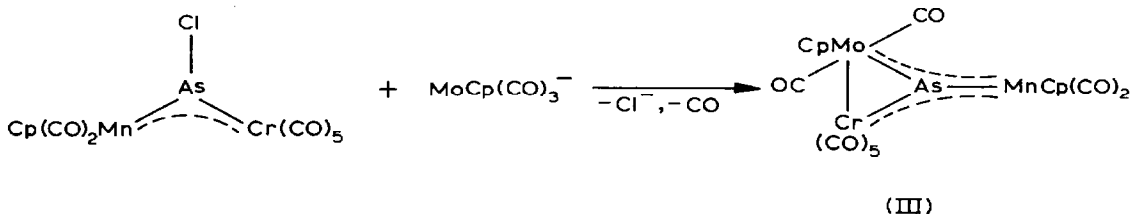


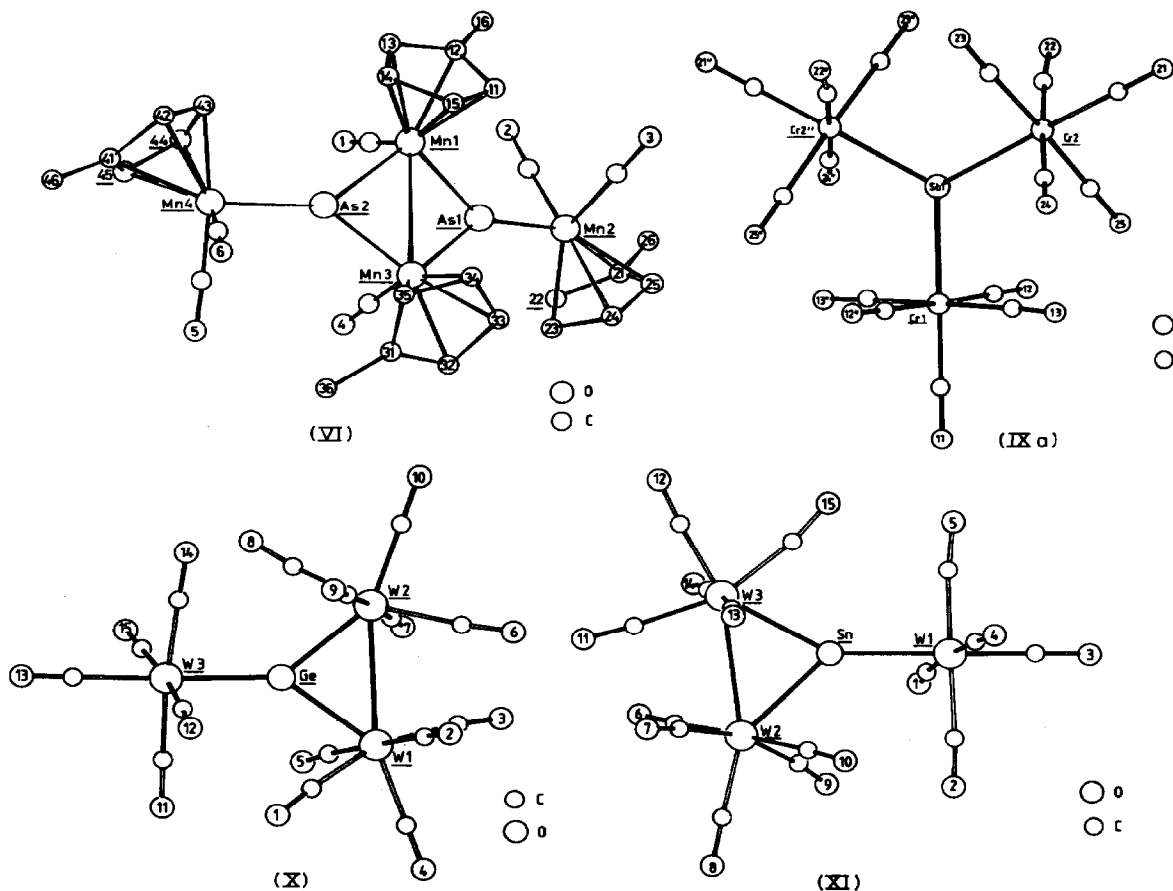
Fig. 1. Ansichten der Verbindungen I, IV, V, VI, IXa, X und XI.

$\text{Cp}(\text{CO})_3\text{M}-\text{As}[\text{W}(\text{CO})_5]_2$. Erst nach längerer Behandlung am Vakuum verschwindet die grüne Farbe des Reaktionsgemischs, die auf dieses Zwischenprodukt hinweist [3b] und es entstehen unter Decarbonylierung die Verbindungen II. In ihrem Spektrentyp (IR, ^1H -NMR, Tab. 1) stimmen die Verbindungen IIa und IIb sehr gut mit den strukturhomologen Komplexen $\text{CpM}(\text{CO})_2\text{X}[\text{M}'(\text{CO})_5]_2$ ($\text{X} = \text{P}$, $\text{M} = \text{W}$, $\text{M}' = \text{Cr}$: Verbindung I; $\text{X} = \text{As}$, $\text{M} = \text{Mo}$, $\text{M}' = \text{Cr}$ [3b]; $\text{X} = \text{As}$, $\text{M} = \text{W}$, $\text{M}' = \text{Cr}$ [3b]) überein.

Vom heterometallischen Arsinidenkomplex $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{Cr}(\text{CO})_5)(\mu_2\text{-AsCl})$ [8] ausgehend erhält man analog die Verbindung III:

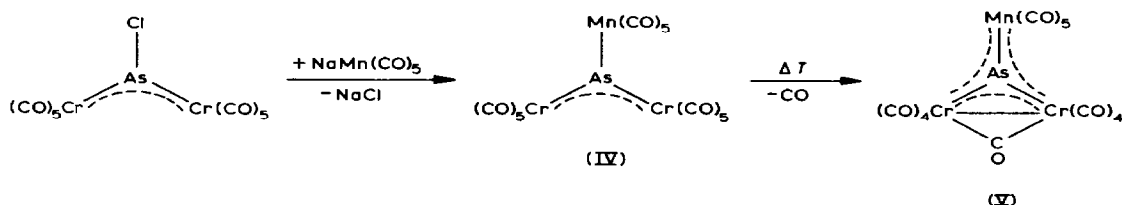


Aus den für III vorliegenden spektroskopischen Daten kann nicht mit Sicherheit



abgeleitet werden, ob die im Formelbild angegebene Form realisiert ist oder diejenige Form vorliegt, bei welcher der $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Rest exocyclisch und der $\text{CpMn}(\text{CO})_2$ -Rest endocyclisch gebunden ist. Aus der Tatsache, dass nur zwei $^1\text{H-NMR}$ -Signale beobachtet werden (s. Tab. 1), lässt sich schliessen, dass von den beiden im Prinzip möglichen Isomeren nur eines gebildet wird. Im Vergleich mit Komplexen, deren Strukturen bekannt sind (I sowie $[\text{MeCpMn}(\text{CO})_2]_2^-$ - $\text{As}[\text{CpMo}(\text{CO})_2]$ [3b]), sprechen die spektroskopischen Daten für das Vorliegen des im Formelbild angegebenen Isomeren.

Während mit $\text{CpM}(\text{CO})_3^-$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) als Nucleophil bei der Umsetzung mit Bromphosphiniden- oder Chlorarsiniden-Komplexen als stabile Endverbindungen die Decarbonylierungsprodukte I–III erhalten werden, gelingt es, bei der Umsetzung mit $\text{Mn}(\text{CO})_5^-$ das primär erwartete Substitutionsprodukt IV zu fassen:



Aus den intensiv grünen Lösungen von IV kristallisiert der Komplex IV in Form von metallisch glänzenden luftempfindlichen Kristallen. IV kann als ein Penta-carbonylmangan-substituierter Arsinidenkomplex angesehen werden, indem die zu einer Methylgruppe isolobale Manganpentacarbonylgruppe als einbindiger Rest auftritt. Mit dieser Deutung stimmt das Elektronenspektrum gut überein (s. Tab. 1), das im langwelligen Bereich zwei intensive Absorptionsbanden zeigt, wie sie für Arsinidenkomplexe charakteristisch sind [9]. Diese Deutung wird durch das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse [6] von IV unterstützt (s. Tab. 2, Fig. 1).

Neben zwei etwa gleich kurzen As-M-Bindungen (244/242 pm) beobachtet man eine deutlich längere As-M-Bindung (251 pm); während Chrom und Mangan

TABELLE 2

WICHTIGSTE ABSTÄNDE UND WINKEL DER VERBINDUNGEN I, IV, V, VI, IXa, X UND XI

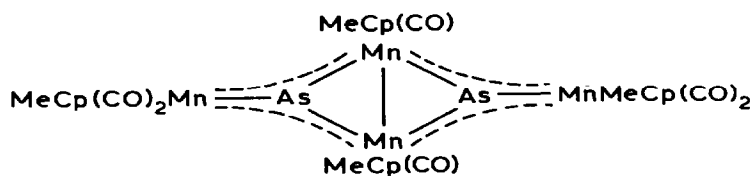
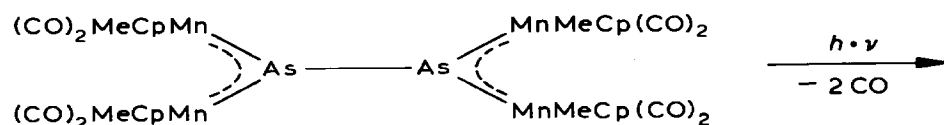
| Verbin- dung | Abstände ^a | | Winkel ^a | |
|-----------------|-----------------------|---------------|---------------------|----------|
| I | P-Cr(1) | 242.8(5) | W-P-Cr(1) | 82.1(2) |
| | P-Cr(2) | 230.5(5) | W-P-Cr(2) | 142.0(2) |
| | P-W | 226.8(4) | Cr(1)-P-Cr(2) | 135.2(2) |
| | Cr(1)-W | 308.5(3) | | |
| IV | As-Mn | 251.1(4) | Mn-As-Cr(1) | 118.4(1) |
| | As-Cr(1) | 244.0(3) | Mn-As-Cr(2) | 118.5(1) |
| | As-Cr(2) | 241.8(4) | Cr(1)-As-Cr(2) | 123.1(1) |
| V | As-Mn | 234.7(4) | Cr(1)-As-Cr(2) | 79.4(2) |
| | As-Cr(1) | 234.5(5) | Cr(1)-As-Mn | 138.8(2) |
| | As-Cr(2) | 235.3(5) | Cr(2)-As-Mn | 139.6(2) |
| | Cr(1)-Cr(2) | 300.1(6) | | |
| | Cr(1)-C(34) | 223(3) | | |
| | Cr(2)-C(34) | 226(3) | | |
| VI | As(1)-Mn(1) | 226.0(3) | Mn(1)-As(1)-Mn(2) | 139.1(1) |
| | As(1)-Mn(2) | 224.3(3) | Mn(3)-As(1)-Mn(2) | 142.1(1) |
| | As(1)-Mn(3) | 227.3(2) | Mn(1)-As(1)-Mn(3) | 78.7(1) |
| | As(2)-Mn(1) | 226.4(2) | As(1)-Mn(1)-As(2) | 98.0(1) |
| | As(2)-Mn(3) | 226.6(3) | Mn(1)-As(2)-Mn(4) | 139.8(1) |
| | As(2)-Mn(4) | 224.2(3) | Mn(3)-As(2)-Mn(4) | 141.1(1) |
| | Mn(1)-Mn(3) | 287.5(3) | Mn(1)-As(2)-Mn(3) | 78.8(1) |
| | | | | |
| IXa | Sb-Cr(1) | 263.6(3) | Cr(1)-Sb-Cr(2/2'') | 118.9(1) |
| | Sb-Cr(2/2'') | 262.4(3) | Cr(2)-Sb-Cr(2'') | 122.2(1) |
| | Na-O _{THF} | 229(1) | | |
| | Na-O _{CO} | 238(1)-241(1) | | |
| X | W(1)-Ge | 258.9(1) | W(1)-Ge-W(2) | 78.8(1) |
| | W(2)-Ge | 257.9(2) | W(2)-Ge-W(3) | 139.7(1) |
| | W(3)-Ge | 250.5(2) | W(1)-Ge-W(3) | 141.3(1) |
| | W(1)-W(2) | 327.8(1) | | |
| XI | W(1)-Sn | 270.2(2) | W(1)-Sn-W(2) | 134.9(1) |
| | W(2)-Sn | 278.9(2) | W(1)-Sn-W(3) | 150.9(1) |
| | W(3)-Sn | 277.6(2) | W(2)-Sn-W(3) | 74.1(1) |
| | W(1)-W(2) | 335.4(2) | | |

^a In Klammern: Standardabweichungen in Einheiten der letzten jeweils angegebenen Dezimalstelle.

infolge ihrer Nachbarstellung im Periodensystem röntgenstrukturanalytisch sonst nicht unterschieden werden könnten, legen die gefundenen Bindungsabstände eine Zuordnung im Sinne von Fig. 1 (Tab. 2) nahe, bei der die As–Mn-Bindung deutlich länger ist als die As–Cr-Bindung. Die damit zugeordneten As–Cr-Abstände sind etwas länger als die entsprechenden Abstände in Arsinidenkomplexen $\text{RAs}[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ [8,9]. Die As–Mn-Bindung entspricht in ihrer Länge etwa den üblichen Werten [10]. Die Verlängerung der As–Cr-Abstände kann sowohl als Folge störender sterischer Wechselwirkung wie auch als Resultat einer partiellen Rückbindung durch die Manganpentacarbonylgruppe gewertet werden. Beide Argumente lassen auch verstehen, dass IV im Gegensatz zu anderen Arsiniden-Komplexen [7] mit Lewisbasen keine Addukte bildet.

IV geht in Lösung bei Raumtemperatur langsam, rasch dagegen bei 80°C unter Decarbonylierung in V über. V ist im weiteren Sinne zu I–III isoelektronisch und weist die für die cyclischen Verbindungen dieses Typs charakteristische braune Farbe auf. Seine Identität ist durch Analysen und Spektren (s. Tab. 1) belegt. Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von V entspricht der vorgeschlagenen Gerüststruktur (s. Tab. 2, Fig. 1) [6]. Während bei IV das Problem der Zuordnung der Atome Chrom und Mangan zu den beobachteten Schweratomlagen durch die stark unterschiedlichen As–M-Abstände erleichtert wurde (s.o.), findet man für V drei etwa gleichlange As–M-Bindungen. Die in Fig. 1 und Tab. 2 getroffene Zuordnung, bei der beide Metallatome des dreigliedrigen Rings als Chrom identifiziert werden, stützt sich auf die Beobachtung, dass mit dieser Zuordnung bei der Verfeinerung der Struktur annähernd gleich grosse Temperaturparameter für die drei Schweratome erhalten werden. Die quasi oktaedrische Koordination der endocyclischen Chromatome führt dazu, dass das brückenbildende Arsen und der Kohlenstoff der μ_2 -Carbonylgruppe mit den äquatorialen Carbonylgruppen nahezu in einer Ebene liegen. Der M–M-Abstand in der $\text{Cr}_2(\text{CO})_9$ -Einheit beträgt $300.1(6)$ pm.

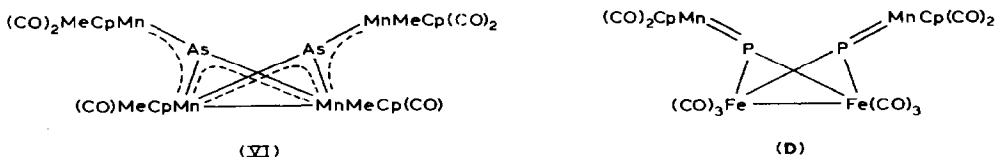
Ausgehend von dem Diarsinidenkomplex $\text{As}_2[\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{Mn}]_4$ [11] kann durch photolytische Decarbonylierung die Verbindung VI synthetisiert werden, welche zwei, eine M–M-Bindung überbrückende, trigonal planar koordinierte μ_3 -Arsenliganden enthält:



(VI)

VI ist ein schwarzer metallisch glänzender kristalliner Festkörper, der sich in CH_2Cl_2 mit intensiv roter Farbe löst. Analysen und Spektren (s. Tab. 1) legen seine Beschreibung im Sinne des Formelbildes nahe, die durch die Röntgenstrukturanalyse unzweifelhaft belegt wurde [6]. VI enthält einen viergliedrigen Ring, der alternierend aus Mangan- und Arsenatomen gebildet wird. Eine transannulare Mn–Mn-Bindung unterteilt dieses Viereck in zwei kantenverknüpfte Dreiecksflächen, die im 120° -Winkel zueinander stehen. Die Arsenatome sind trigonal planar koordiniert. Sowohl exo- wie endocyclische As–Mn-Bindungen sind durch die π -Wechselwirkung mit dem p -Orbital des sp^2 -hybridisierten Arsens verkürzt (s. Tab. 2) und entsprechen in ihrer Länge den Abständen, die man für $[\text{CpMn}(\text{CO})_2]_2\text{AsR}$ -Komplexe [9] kennt. Die Rotationsstellung der exocyclisch gebundenen $\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{Mn}$ -Einheit entspricht mit dem näherungsweise Zusammenfallen der idealisierten Spiegelebene der $\text{MeCpMn}(\text{CO})_2$ -Fragmente mit der Koordinationsebene des Arsens derjenigen Anordnung, bei der das beste Mangan-Donor-Orbital mit dem Arsen-Akzeptor-Orbital optimal in Wechselwirkung treten kann [2c,12].

In Schema 2 ist VI dem Eisenkomplex D mit trigonal planar koordinierten Phosphoratomen zur Seite gestellt [3a].

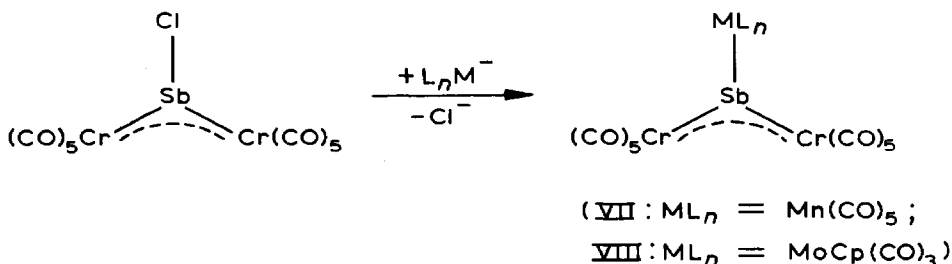


SCHEMA 2

Die Verbindungen sind isoelektronische Analoga: $\text{MeCp}(\text{CO})\text{Mn}$ und $\text{Fe}(\text{CO})_3$ sind beide 14-Elektronenfragmente. Entsprechend stimmt auch der Bau im Prinzipiellen gut überein. Bei der Eisenverbindung ist der π -Bindungsanteil offenbar stärker auf die exocyclische Doppelbindung lokalisiert (P–Mn: 210(1) pm; P–Fe: 218(1) pm [3a]).

μ_3 -Antimonkomplexe

Wie bei den Phosphiniden- und Arsinidenkomplexen ist auch bei den Stibinidenkomplexen der nucleophile Austausch eines am Hauptgruppenzentrum gebundenen Halogensubstituenten durch ein metallorganisches Nucleophil möglich:

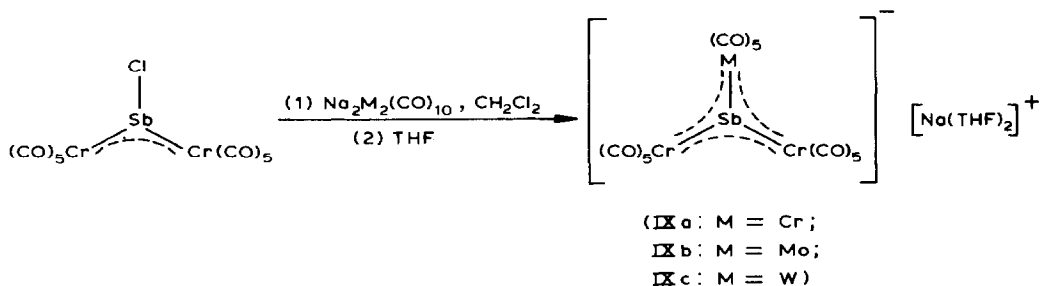


Die Verbindungen VII und VIII zeigen die für Stibinidenkomplexe [2c] charakteristischen intensiven langwelligen Absorptionen im Elektronenspektrum (s. Tab. 1). Ihre Lösungen sind intensiv grün. In fester Form fallen VII und VIII als mikrokristalline dunkle Pulver an. Sie sind im festen und gelösten Zustand wesentlich

luftempfindlicher als ihre Arsen- und Phosphorhomologen. Da von VII und VIII weder Massenspektren noch für eine Strukturanalyse brauchbare Kristalle erhalten werden konnten, stützt sich die Strukturzuordnung im wesentlichen auf Analysen und Spektren sowie auf die Analogie—hinsichtlich der Darstellung der Eigenschaften—zu den anderen hier beschriebenen Komplexen (s. Tab. 1).

VII entspricht dem μ_3 -Arsenkomplex IV, der bereits bei 20°C langsam unter Bildung des Metallacyclus V decarbonyliert. VIII entspricht dem als Vorläuferstufe bei der Synthese von Verbindungen des Typs II formulierten Substitutionsprodukt (s.o. und $[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2\text{MCp}(\text{CO})_2(\mu_3\text{-As})$ [3b]). Weder für VII noch für VIII konnte eine der Bildung von V bzw. II analoge Decarbonylierung beobachtet werden.

Die Umsetzung von $\text{SbCl}[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ mit den Decacarbonyldimetallaten der VI. Nebengruppe in CH_2Cl_2 führt zu schwarzblauen Reaktionslösungen. Nach Abziehen des Lösungsmittels verbleiben schwarze Festkörper, die sich nurmehr schlecht in CH_2Cl_2 , gut dagegen in THF mit schwarzblauer Farbe lösen. Aus den THF-Lösungen werden die Salze IXa–IXc in Form von metallisch glänzenden schwarzgrünen Kristallen erhalten:



Die Salze IX zersetzen sich auch bei -30°C innerhalb weniger Tage. Sie sind bei Raumtemperatur auch als Festkörper nur wenige Stunden stabil und sind im festen wie im gelösten Zustand aussergewöhnlich luftempfindlich. Erste Hinweise auf ihren Bau gibt das IR-Spektrum (s. Tab. 1), das mit sechs $\nu(\text{CO})$ -Banden bezüglich der Bandenzahl den $[\text{M}(\text{CO})_5]_2\text{XR}$ -Komplexen ($\text{X} = \text{As}$ [2b,9], $\text{X} = \text{Sb}$ [2c]) entspricht. Die relativ langwellige Lage der $\nu(\text{CO})$ -Absorption [2c] weist auf den anionischen Charakter der Carbonylmetallfragmente hin. Als nahezu konstitutionsbeweisend kann die intensive Farbe der Komplexe angesehen werden, die ein Charakteristikum von Verbindungen mit Mehrzentren- d_π -Sb- p_π -Wechselwirkung ist [2c,9]. Die endgültige Absicherung der angegebenen Formulierung ergibt sich aus der Röntgenstrukturanalyse von IXa [6].

IXa enthält $[\text{Cr}(\text{CO})_5]_3\text{Sb}^-$ -Anionen mit trigonal planarem SbCr_3 -Gerüst. Die Anionen besitzen kristallographische C_2 -Symmetrie mit der kristallographischen C_2 -Achse durch Sb(1)–Cr(1) (s. Fig. 1). Die Anionen werden im Gitter durch die Natriumkationen zusammengehalten, die ihrerseits auf einer zweizähligen Achse liegen. Der Kristallverband (s. Fig. 2) ist zusammen mit der Lage der Kristallachsen und der Symmetrieeoperatoren in der Raumgruppe $Fddd$ [6] wiedergegeben.

Dabei sind die Natriumionen oktaedrisch koordiniert: Jedes Natrium ist an zwei zueinander *cis*-ständige THF-Liganden gebunden; die restlichen vier Koordinationsstellen werden von Sauerstoffen der Carbonylgruppen des Anions besetzt. Von den zwei symmetrisch verschiedenen $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Gruppen des Anions sind beide an dieser

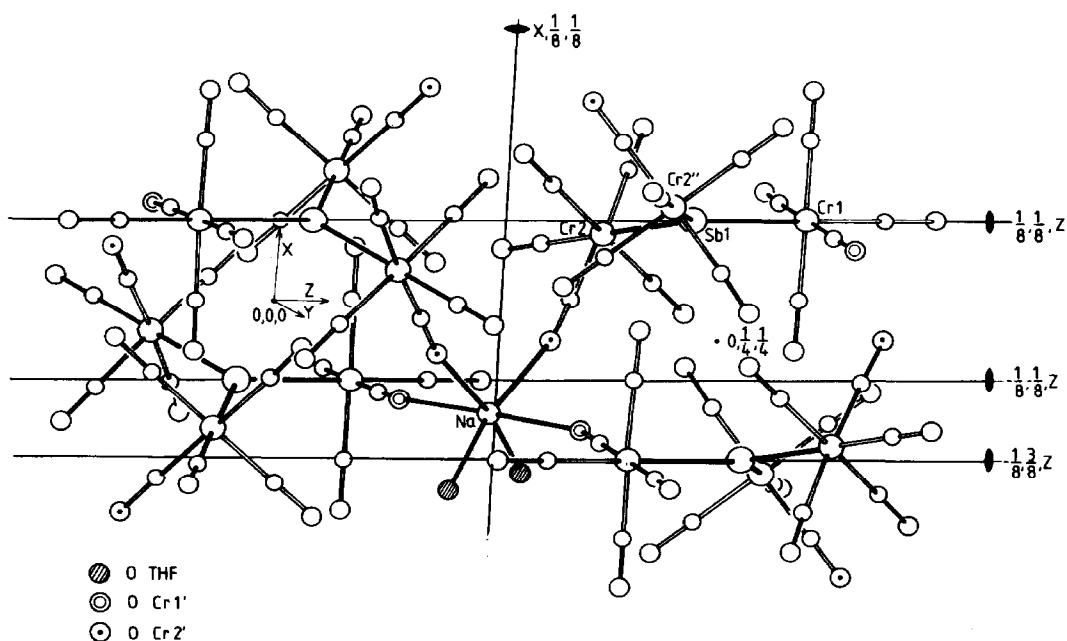


Fig. 2. Der Kristallbau von IXa. Cr(1) liegt mit Sb(1) auf einer zweizähligen Achse längs Z. Na liegt auf einer zweizähligen Achse längs X. Schraffierte Kreise: THF-Sauerstoff. Doppelte Kreise: Koordinierter CO-Sauerstoff einer $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Gruppe, deren Cr-Atom auf der C_2 -Achse liegt. Kreis-Punkt: Koordinierter CO-Sauerstoff der anderen $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Gruppe.

Verknüpfung beteiligt. Durch diesen Aufbau entsteht das in Fig. 2 skizzierte dreidimensionale Netzwerk.

Für die Stabilität der Verbindung IX ist diese Verknüpfungsform im Festkörper offenbar mitentscheidend. Alle Versuche, die $[\text{Na}(\text{THF})_2]^+$ -Einheit gegen andere Kationen wie $[\text{Bu}_4\text{N}]^+$ oder $[\text{Ph}_3\text{P}]_2\text{N}^+$ auszutauschen, führten jeweils zu nicht kristallinen Verbindungen, deren Thermolabilität noch grösser war als die des Komplexes IX.

Für das Salz IXb wurde die Isotypie mit IXa festgestellt (IXb: Raumgruppe *Fddd* [6]). Die Strukturanalyse von IXb belegt die zu IXa analoge trigonal planare Gerüststruktur des Anions; nahezu erwartungsgemäss zeigt sie jedoch die Fehlordnung von $\text{Mo}(\text{CO})_5$ - und $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Resten, so dass eine in allen Punkten befriedigende Lösung nicht erhalten werden konnte.

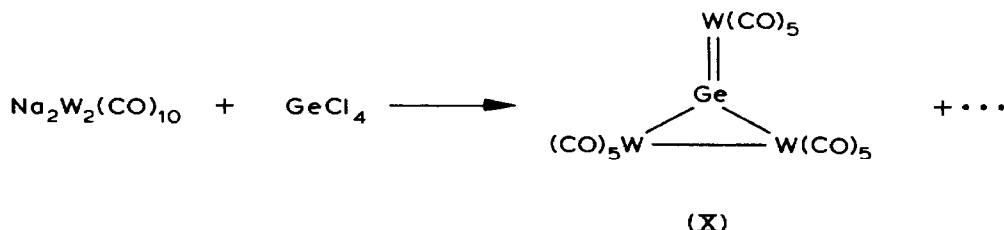
Während konventionelle Metallanalysen an den Verbindungen IX wegen ihrer grossen thermischen Labilität nicht durchgeführt werden konnten, wurde der relative Mo/Cr-Gehalt von IXb bzw. W/Cr-Gehalt von IXc aus dem Intensitätsverlauf der bei der Fragmentierung im Massenspektrum gebildeten $\text{M}(\text{CO})_6^+$ -Ionen annähernd ermittelt. Danach enthält IXb Mo/Cr im Verhältnis 1.35/1.65. Numerisch dasselbe wurde für IXc bezüglich des W/Cr-Anteils erhalten. Aus der Analyse der Lagebeziehungszahlen bei der Strukturanalyse von IXb hatte sich ein sehr ähnliches Verhältnis von 1.8/1.2 Mo/Cr als beste Näherung erwiesen. Diese Ergebnisse stellen sicher, dass unter den Bedingungen der Synthese von IXb und IXc ein Austausch zwischen den $\text{M}(\text{CO})_5$ -Gruppen stattfindet.

Trigonal planare μ_3 -Brückenelemente der IV. Hauptgruppe

Von den Elementen der IV. Hauptgruppe wurde bisher nur Germanium in einer trigonal planaren μ_3 -Koordination beobachtet. Die von Weiss beschriebene erste Synthese [3c] des Komplexes $[\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_2]_3(\mu_3\text{-Ge})$ aus $\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4(\text{CO})_2\text{MnGeH}_3^-$ wurde inzwischen für $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}]_3(\mu_3\text{-Ge})$ auf der Basis von $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnTHF}$ und GeH_4 als Edukten verbessert [13]. Bei der strukturellen und elektronischen Analogie zwischen dieser Verbindung und den vorne beschriebenen Komplexen mit trigonal planar koordiniertem Brückenelement der V. Hauptgruppe sollten sich die dort verwendeten Synthesepinzipien auf die Darstellung entsprechender Germanium- oder Zinnkomplexe übertragen lassen.

μ_3 -Germaniumkomplexe

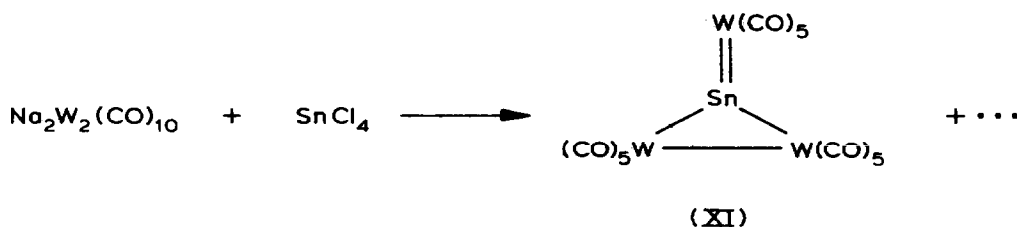
Setzt man, analog zur Darstellung von IX, $\text{Na}_2\text{W}_2(\text{CO})_{10}$ mit GeCl_4 um, so entsteht die Verbindung X:



Das IR-Spektrum von X (s. Tab. 1) deutet auf verschieden koordinierte $\text{W}(\text{CO})_5$ -Gruppen hin. Im Massenspektrum treten neben dem Signal für das Molekülion M^+ die Massenslinien der Fragmente $M^+ - n\text{CO}$ ($n = 1-15$) auf. Die Röntgenstrukturanalyse [6] (Fig. 1, Tab. 2) beweist den Bau von X. Der Abstand zwischen den Wolframatomen liegt mit 327.8(3) pm im bindenden Bereich. Das cyclische Fragment $\text{W}_2(\text{CO})_{10}\text{Ge}$ kann als Germyleneinheit [1a] betrachtet werden, die durch Koordination an das exocyclische $\text{W}(\text{CO})_5$ -Fragment stabilisiert wird. Dieser idealisierten Betrachtungsweise entsprechen die Ge-W-Abstände: Der Abstand zum exocyclischen Wolfram ist um etwa 8 pm kürzer als die Ge-W-Abstände im Ring (s. Tab. 2). Das μ_3 -Germaniumatom liegt mit den drei Wolframzentren innerhalb von 0.054(1) pm in einer Ebene. Da $\text{W}(\text{CO})_5$ und $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}$ beide 16-Elektronenfragmente sind, ist X im weiteren Sinne zu $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}]_3\text{Ge}$ [3c,13] isoelektronisch. Die für X beobachteten Strukturcharakteristika finden sich daher auch für die analoge Manganverbindung [3c].

μ_3 -Zinnkomplexe

Verbindungen mit trigonal planar koordinierendem Brückenzinn wurden bisher nicht beschrieben. Als erster Vertreter entsteht XI bei der Umsetzung von $\text{Na}_2\text{W}_2(\text{CO})_{10}$ mit SnCl_4 :



Im Massenspektrum von XI findet man das für das Molekölion M^+ erwartete Signal neben den Peaks für die Fragmentionen $M^+ - n\text{CO}$ ($n = 1-15$). Das IR-Spektrum belegt die Anwesenheit verschieden koordinierter $\text{W}(\text{CO})_5$ -Gruppen. Die Röntgenstrukturanalyse von XI beweist die trigonal planare Koordination des Zinns bei einem zur Geometrie von X analogen Bau [6]. Die gefundenen Abstände legen eine Beschreibung des Komplexes als Stannylenkomplex [1a] nahe, in dem die metallacyclische Stannyleneinheit $\text{W}_2(\text{CO})_{10}\text{Sn}$ durch die exocyclische $\text{W}(\text{CO})_5$ -Einheit stabilisiert wird. Die W-Sn-Abstände im Ring betragen 281 pm; die exocyclische W-Sn-Bindung ist mit 273.4(5) pm deutlich kürzer (s. Fig. 1, Tab. 2). Im Einklang mit dem grösseren Kovalenzradius des Sn ist der W-W-Abstand in XI etwa 10 pm länger als in der Verbindung X.

Alle hier beschriebenen Verbindungen enthalten koordinativ ungesättigte Hauptgruppenelemente und lassen daher eine interessante Reaktivität erwarten.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter N_2 als Schutzgas mit frisch destillierten und absolutierten Reagenzien durchgeführt. Das zur Chromatographie verwendete Kieselgel (70–230 mesh, Fa. Merck) und das zur Filtration verwendete Kieselgur (Riedel de Häen) wurde am Hochvakuum getrocknet und unter N_2 aufbewahrt. IR-Spektren: Zeiss IMR 40, CaF_2 -Küvetten; ^1H -NMR-Spektren: Bruker WP 80-CW; UV-Spektren: Philips PYE Unicam SP 8-500; Massenspektren: Finnigan MAT 312. Zur Photolyse diente eine Quecksilberhochdrucklampe, Hanau TQ 150.

Ausgangsverbindung: $\text{Na}_2\text{M}_2(\text{CO})_{10}$ [14] ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$), $\text{NaMCp}(\text{CO})_3$ [15] ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$), $\text{NaMn}(\text{CO})_5$ [16].

Darstellung der Verbindung I

Zu einer Lösung von 500 mg (1.01 mmol) $[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2\text{PBr}$ [4] in 40 ml THF wird bei 25°C langsam eine Lösung von 360 mg (1.01 mmol) $\text{NaWCp}(\text{CO})_3$ in 30 ml THF getropft. Dabei tritt kurzzeitig eine intensive Grünfärbung ein, die jedoch beim weiteren Rühren nach braun wechselt. Nach 30 min entfernt man das Lösungsmittel bei 10^{-2} mbar, löst den Rückstand in 20 ml CH_2Cl_2 und zieht die Reaktionsprodukte auf 6 g Kieselgel bis zur Rieselfähigkeit auf. Durch anschließende Chromatographie (Säulendimension 20×2.5 cm, -20°C , n-Pentan) eluiert man mit n-Pentan/Toluol 1/1 eine braune Zone. Nach Abziehen des Lösungsmittels und fraktionierter Kristallisation aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{n-Pentan}$ bei -30°C erhält man als erste Fraktion $[\text{CpW}(\text{CO})_3]_2$ und als zweite Fraktion $[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2\text{P}[\text{WCp}(\text{CO})_2]$ in Form schwarzer, metallisch glänzender Kristalle.

Ausbeute: 80 mg (11% bezgl. $[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2\text{PBr}$); Fp: 128°C (Zers.). Gef.: C, 28.87; H, 1.01. $\text{C}_{17}\text{H}_5\text{Cr}_2\text{O}_{12}\text{PW}$ (720.04) ber.: C, 28.36; H, 0.70%.

MS: $M^+ 720$, $M^+ - n\text{CO}$ ($n = 1-12$), $\text{Cr}_2\text{PW}^+ 319$.

Darstellung der Verbindung IIa und IIb

300 mg (0.3 mmol) $\text{PPh}_3(\text{Cl})\text{As}[\text{W}(\text{CO})_5]_2$ [7] werden in THF mit 0.3 mmol $\text{NaMCp}(\text{CO})_3$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) versetzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand in CH_2Cl_2 aufgenommen und das Solvens erneut abgezogen, bis die grüne Farbe vollständig verschwunden ist. Die nunmehr braune Reaktionsmischung wird über 3 cm Kieselgur abfiltriert und mehrmals aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{n-Pentan}$ umkristallisiert.

Ila: Ausbeute: 70 mg (25% bez. auf $\text{PPh}_3(\text{Cl})\text{As}[\text{W}(\text{CO})_5]_2$); Fp: 141°C (Zers.). Gef.: C, 21.72; H, 0.25. $\text{C}_{17}\text{H}_5\text{AsMoO}_{12}\text{W}_2$ (939.8) ber.: C, 21.73; H, 0.54%. MS: $M^+ 940$, $M^+ - n\text{CO}$ ($n = 1-12$).

Iib: Ausbeute: 90 mg (30% bez. auf $\text{PPh}_3(\text{Cl})\text{As}[\text{W}(\text{CO})_5]_2$); Fp: 143°C (Zers.). Gef.: C, 19.90; H, 0.26. $\text{C}_{17}\text{H}_5\text{AsO}_{12}\text{W}_3$ (1027.7) ber.: C, 19.87; H, 0.49%. MS: $M^+ 1028$, $M^+ - n\text{CO}$ ($n = 1-12$).

Darstellung der Verbindung III

Zu einer Lösung von 200 mg (0.4 mmol) $\text{ClAsCr}(\text{CO})_5\text{MnCp}(\text{CO})_2$ [8] in 10 ml THF wird bei 20°C unter Rühren eine Lösung von 110 mg (0.4 mmol) $\text{NaMoCp}(\text{CO})_3$ in THF getropft. Dabei beobachtet man einen Farbumschlag von blauviolett nach braun. Das Reaktionsgemisch wird auf 3 g Kieselgel bis zur Rieselfähigkeit aufgezogen und bei -25°C chromatographiert (Säulendimension 20 × 2.5 cm). Mit n-Pentan/Toluol 1/1 eluiert man eine braune Zone, aus der man nach Umkristallisation aus CH_2Cl_2 /n-Pentan die Verbindung III in schwarzen, metallisch glänzenden Kristallen erhält.

Ausbeute: 110 mg (40% bez. auf $\text{ClAsCr}(\text{CO})_5\text{MnCp}(\text{CO})_2$); Fp: 174°C (Zers.). Gef.: C, 33.94; H, 1.29. $\text{C}_{19}\text{H}_{10}\text{AsCrMnMoO}_9$ (660.1) ber.: C, 34.57; H, 1.53%. MS: $M^+ 660$, $M^+ - n\text{CO}$ ($n = 1-9$).

Darstellung der Verbindung IV

250 mg (0.50 mmol) $[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2\text{AsCl}$ [9] werden in THF bei -70°C mit 100 mg (0.46 mmol) $\text{NaMn}(\text{CO})_5$ versetzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels bei 10^{-2} mbar wird der Rückstand in 20 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und auf 5 g silanisierter Kieselgel bis zur Rieselfähigkeit aufgezogen. Durch anschließende Chromatographie (Säulendimension 10 × 1 cm, -20°C, n-Pentan) eluiert man mit CH_2Cl_2 eine grüne Zone, aus der man nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisation aus CH_2Cl_2 /n-Pentan metallisch glänzende Kristalle von IV erhält.

Ausbeute: 30 mg (10% bez. auf $[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2\text{AsCl}$); Fp: 81°C (Zers.). Gef.: C, 25.51; Mn, 8.06; Cr, 15.87. $\text{C}_{15}\text{AsCr}_2\text{MnO}_{15}$ (654.0) ber.: C, 27.55; Mn, 8.40; Cr, 15.90%. MS: $M^+ 654$, $M^+ - n\text{CO}$ ($n = 1-15$).

Darstellung der Verbindung V

40 mg (0.06 mmol) von IV werden 15 min in Toluol auf 80°C erhitzt; das Lösungsmittel wird anschliessend bei 10^{-2} mbar abgezogen. Der Rückstand wird in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst und über 2 cm Kieselgel filtriert. Nach Umkristallisation aus CH_2Cl_2 /n-Pentan erhält man die Verbindung V in Form von braunen, nadelförmigen Kristallen.

Ausbeute: 35 mg (90% bez. auf IV); Fp: 120°C (Zers.). Gef.: C, 26.73. $\text{C}_{14}\text{AsCr}_2\text{MnO}_{14}$ (526.0) ber.: C, 26.86%. MS: $M^+ 526$, $M^+ - n\text{CO}$ ($n = 1-14$).

Darstellung der Verbindung VI

150 mg (0.16 mmol) $\text{As}_2[\text{MnMeCp}(\text{CO})_2]_4$ [11] werden in 200 ml Toluol gelöst und 30 min bestrahlt. Die anfängliche blauviolette Lösung verfärbt sich dabei rot. Die Reaktionsmischung wird auf 3 g Kieselgel bis zur Rieselfähigkeit aufgezogen und bei -25°C chromatographiert (Säulendimension 20 × 2.5 cm). Mit n-Pentan/Toluol 1/1 eluiert man unumgesetztes $\text{As}_2[\text{MnMeCp}(\text{CO})_2]_4$; mit Toluol erhält man eine rote Zone, aus der man nach Abziehen des Lösungsmittels und

Umkristallisation aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Pentan}$ die Verbindung VI in Form schwarzer, metallisch glänzender Kristalle erhält.

Ausbeute: 55 mg (40% bez. auf $\text{As}_2[\text{MnMeCp}(\text{CO})_2]_4$); Fp: 154°C (Zers.) Gef.: C, 41.95; H, 3.15. $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{As}_2\text{Mn}_4\text{O}_6$ (854.2) ber.: C, 42.18; H, 3.30%.

MS: M^+ 854, $M^+ - n\text{CO}$ ($n = 1-6$).

Darstellung der Verbindung VII

230 mg (0.37 mmol) $[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2\text{SbCl} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ [2c] und 90 mg (0.4 mmol) $\text{NaMn}(\text{CO})_5$ werden 1 h bei 0°C in 50 ml Toluol gerührt. Dabei wird die blaugrüne Lösung intensiv grün. Das Reaktionsgemisch wird auf Kieselgur aufgezogen und filtriert. Nach einem rotgelben Vorlauf mit $n\text{-Pentan/Toluol}$ 1/1 eluiert man mit $\text{Toluol/CH}_2\text{Cl}_2$ 1/2 eine grüne Zone, aus der man nach Umkristallisation bei -80°C aus CH_2Cl_2 VII als grünes mikrokristallines Pulver erhält.

Ausbeute: 20 mg (8% bez. auf $[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2\text{SbCl} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$); Fp: 70°C (Zers.). Gef.: Mn, 7.92; Cr, 13.82. $\text{C}_{15}\text{Cr}_2\text{MnO}_{15}\text{Sb}$ (700.8) ber.: Mn, 7.83; Cr, 14.84%.

Darstellung der Verbindung VIII

210 mg (0.34 mmol) $[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2\text{SbCl} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ und 100 mg (0.37 mmol) $\text{NaMoCp}(\text{CO})_3$ werden 1 h bei 20°C in 50 ml Toluol gerührt. Die blaugrüne Lösung verfärbt sich dabei zu einem schmutzigen Dunkelgrün. Das Reaktionsgemisch wird auf Kieselgur aufgezogen und filtriert. Mit $n\text{-Pentan}$ erhält man einen hellbraunen Vorlauf. Mit $\text{Toluol/CH}_2\text{Cl}_2$ 1/2 eluiert man eine grüne Zone, die nach Umkristallisation bei -80°C aus CH_2Cl_2 dunkelgrünes mikrokristallines Pulver von VIII ergibt.

Ausbeute: 130 mg (51% bez. auf $[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2\text{SbCl} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$); Fp: 73°C (Zers.). Gef.: C, 27.93; H, 0.70; Cr, 13.44. $\text{C}_{18}\text{H}_5\text{Cr}_2\text{MoO}_{13}\text{Sb}$ (751.9) ber.: C, 28.75; H, 0.67; Cr, 13.83%.

Darstellung der Verbindungen IX

0.37 mmol $\text{Na}_2\text{M}_2(\text{CO})_{10}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) werden in 40 ml CH_2Cl_2 aufgeschlämmt und mit 200 mg (0.32 mmol) $[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2\text{SbCl} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ unter Lichtausschluss versetzt. Man lässt 45 min bei 20°C rühren, wobei man einen Farbumschlag nach Dunkelblau beobachtet. Die Reaktionslösung wird auf Kieselgur aufgezogen und filtriert. Nach einem braunen Vorlauf mit CH_2Cl_2 eluiert man mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{THF}$ 20/1 eine dunkelblaue Zone, aus der man nach Umkristallisation bei -30°C aus CH_2Cl_2 metallisch glänzende schwarzgrüne Kristalle von IX erhält.

IXa: Ausbeute: 230 mg (83% bez. auf $[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2\text{SbCl} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$). $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{Cr}_3\text{NaO}_{17}\text{Sb}$ (865.1).

IXb: Ausbeute: 220 mg (76% bez. auf $[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2\text{SbCl} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$). $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{Cr}_2\text{MoNaO}_{17}\text{Sb}$ (909.1).

IXc: Ausbeute: 230 mg (72% bez. auf $[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2\text{SbCl} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$). $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{Cr}_2\text{NaO}_{17}\text{SbW}$ (997.0).

Darstellung der Verbindung X

Zu 4.7 g (6.8 mmol) $\text{Na}_2\text{W}_2(\text{CO})_{10}$ in 500 ml Toluol werden 0.73 g (3.4 mmol) GeCl_4 gegeben. Man lässt bei 45°C 24 h rühren und filtriert die orangefarbene Lösung über 2 cm Kieselgur ab. Das Lösungsmittel wird bei 10^{-2} mbar abgezogen. Man sublimiert noch vorhandenes $\text{W}(\text{CO})_6$ ab und erhält nach Umkristallisation aus

$\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Pentan die Verbindung X in Form eines orangefarbenen kristallinen Pulvers.

Ausbeute: 270 mg (7.6% bez. auf GeCl_4); Fp: 110°C (Zers.). Gef.: C, 17.39. $\text{C}_{15}\text{GeO}_{15}\text{W}_3$ (1044.14) ber.: C, 17.24%. MS: $M^+ 1044$, $M^+ - n\text{CO}$ ($n = 1-15$).

Darstellung der Verbindung XI

Zu 4.5 g (6.48 mmol) $\text{Na}_2\text{W}_2(\text{CO})_{10}$ in 1 l Toluol werden 0.85 g (3.24 mmol) SnCl_4 gegeben. Man lässt bei 20°C 2.5 h rühren und filtriert die orangefarbene Lösung über 2 cm Kieselgur ab. Den auf dem Kieselgur verbleibenden orangefarbenen Niederschlag eluiert man mit CH_2Cl_2 . Das Lösungsmittel wird bei 10^{-2} mbar abgezogen. Den orangeroten Feststoff, welcher aus $\text{W}_3(\text{CO})_{15}\text{Sn}$ und $\text{W}_3(\text{CO})_{15}\text{Sn} \cdot \text{THF}$ [17] besteht, gibt man auf eine mit Kieselgur beladene Säule (Säulendimension 15×2.5 cm). Mit Toluol/ CH_2Cl_2 6/1 wird die Verbindung XI bei -30°C eluiert.

Ausbeute: 1.3 g (37% bez. auf SnCl_4); Fp: 176°C (Zers.). (Die Ausbeuten, bez. auf SnCl_4 , schwanken zwischen 8 und 37%, je nach THF-Gehalt des $\text{Na}_2\text{W}_2(\text{CO})_{10}$.) Gef.: C, 16.40. $\text{C}_{15}\text{O}_{15}\text{SnW}_3$ (1090.2) ber.: C, 16.51%. MS: $M^+ 1090$, $M^+ - n\text{CO}$ ($n = 1-15$).

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt/M, für die Unterstützung dieser Arbeit. Frau M. Gottlieb und Frau R. Naserke danken wir für die Durchführung der Mikroanalysen und Herrn Dipl. Chem. H. Knoll für die Aufnahme der Massenspektren.

Literatur

- (a) M.F. Lappert, S.J. Miles, P.P. Power, A.J. Carty und N.J. Taylor, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1977) 458; P. Jutzi, W. Steiner, E. König, G. Huttner, A. Frank und U. Schubert, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 606; (b) M. Luksza, S. Hummel und W. Malisch, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 418; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 416; D.A. Dubois, E.N. Duesler und P.T. Paine, *Organometallics*, 2 (1983) 1903.
- (a) G. Huttner, J. Borm und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, 263 (1984) C33 und zit. Lit.; G. Huttner, H.-D. Müller, A. Frank und H. Lorenz; *Angew. Chem.*, 87 (1975) 714; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 14 (1975) 705; (b) B. Sigwarth, L. Zsolnai, O. Scheidsteger und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.*, 235 (1982) 43 und zit. Lit.; G. Huttner und H.-G. Schmid, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 454, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 14 (1975) 433; G. Huttner, H.-D. Müller, A. Frank und H. Lorenz, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 714, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 14 (1975) 705; (c) U. Weber, L. Zsolnai und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.*, 260 (1984) 281 und zit. Lit.; J. v. Seyerl und G. Huttner, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 912; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 17 (1978) 843; (d) J. v. Seyerl und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.*, 193 (1980) 207.
- (a) H. Lang, L. Zsolnai und G. Huttner, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 1016; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 976; *Angew. Chem. Suppl.*, (1983) 1451; (b) G. Huttner, B. Sigwarth, J. v. Seyerl und L. Zsolnai, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 2035; (c) W. Gäde und E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, 213 (1981) 451; (d) M. Herberhold, D. Reiner und D. Neugebauer, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 46, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 59; *Angew. Chem. Suppl.*, (1983) 10.
- H. Lang, L. Zsolnai und G. Huttner, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 1017; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 976; *Angew. Chem. Suppl.*, (1983) 1463.
- Wir danken Herrn Ing. HTL H. Hohenweger (Fa. Spektrospin AG, Zürich) für die Aufnahme des ^{31}P -NMR-Spektrums.

6 Die Daten sind beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2 unter der Nummer 51014 hinterlegt.

Verbindung I: Raumgruppe $P2_1/c$, a 733.6(4), b 1778.0(9), c 1957(1) pm; β 122.43(3)°, V 2155×10^6 pm³, $Z = 4$, d_{ber} 2.22 g cm⁻³, $\mu\text{-Mo-K}_\alpha$ 68.1 cm⁻¹, T 233 K, $R_1 = 0.0492$, $R_2 = 0.0593$.

Verbindung IV: Raumgruppe $P\bar{1}$, a 944(1), b 972(1), c 1334(2) pm; α 101.3(1), β 96.9(1), γ 70.1(1)°, V 1126×10^6 pm³, $Z = 2$, d_{ber} 1.95 g cm⁻³, $\mu\text{-Mo-K}_\alpha$ 31.8 cm⁻¹, T 241 K, $R_1 = 0.043$, $R_2 = 0.0488$.

Verbindung V: Raumgruppe $P2_1/c$, a 690.6(3), b 1765(2), c 1698(1) pm, β 101.18(5)°, V 2030×10^6 pm³, $Z = 4$, d_{ber} 2.05 g cm⁻³, $\mu\text{-Mo-K}_\alpha$ 35.2 cm⁻¹, T 235 K, $R_1 = 0.086$, $R_2 = 0.0846$.

Verbindung VI: Raumgruppe $P2_1/c$, a 946.0(6), b 1289.6(6), c 2738(6) pm, β 113.75(6)°, V 3057×10^6 pm³, $Z = 4$, d_{ber} 1.73 g cm⁻³, $\mu\text{-Mo-K}_\alpha$ 40.0 cm⁻¹, T 233 K, $R_1 = 0.063$, $R_2 = 0.0735$.

Verbindung IXa: Raumgruppe $Fddd$, a 1854(2), b 1987(2), c 3401(3) pm, V 12529×10^6 pm³, $Z = 16$, d_{ber} 1.84 g cm⁻³, $\mu\text{-Mo-K}_\alpha$ 20.2 cm⁻¹, T 203 K, $R_1 = 0.054$, $R_2 = 0.0611$.

Verbindung IXb: Raumgruppe $Fddd$, a 1854(1), b 1987(1), c 3402(2) pm, V 12533×10^6 pm³, $Z = 16$, d_{ber} 1.96 g cm⁻³, $\mu\text{-Mo-K}_\alpha$ 20.6 cm⁻¹, T 203 K, $R_1 = 0.0744$, $R_2 = 0.0855$.

Verbindung X: Raumgruppe $P\bar{1}$, a 928.2(2), b 1014.1(4), c 1409.9(5) pm, α 105.81(3), β 68.62(3), γ 106.99(3)°, V 1161×10^6 pm³, $Z = 2$, d_{ber} 2.93 g cm⁻³, $\mu\text{-Mo-K}_\alpha$ 168 cm⁻¹, T 230 K, $R_1 = 0.036$, $R_2 = 0.040$.

Verbindung XI: Raumgruppe $P\bar{1}$, a 703.9(2), b 1157.1(5), c 1476.2(4) pm, α 102.63(3), β 97.47(2), γ 77.51(3)°, V 1141×10^6 pm³, $Z = 2$, d_{ber} 3.17 g cm⁻³, $\mu\text{-Mo-K}_\alpha$ 171 cm⁻¹, T 237 K, $R_1 = 0.041$, $R_2 = 0.050$.

- 7 B. Sigwarth, Dissertation Universität Konstanz, 1983. B. Sigwarth, U. Weber, L. Zsolnai und G. Huttner, Chem. Ber., im Druck.
- 8 B. Sigwarth, L. Zsolnai, O. Scheidsteger und G. Huttner, J. Organomet. Chem., 235 (1982) 43.
- 9 G. Huttner, J. v. Seyerl, M. Marsili und H.-G. Schmid, Angew. Chem., 87 (1975) 455, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 14 (1975) 434; J. v. Seyerl, B. Sigwarth, H.-G. Schmid, G. Mohr, A. Frank, M. Marsili und G. Huttner, Chem. Ber., 114 (1981) 1392.
- 10 H. Vahrenkamp, Chem. Ber., 105 (1972) 1486; H.J. Langenbach, E. Röttinger und H. Vahrenkamp, Chem. Ber., 113 (1980) 42.
- 11 G. Huttner, B. Sigwarth, O. Scheidsteger, L. Zsolnai und O. Orama, Organometallics, im Druck.
- 12 B.E.R. Schilling, R. Hoffmann und D.L. Lichtenberger, J. Am. Chem. Soc., 101 (1979) 585.
- 13 W.A. Herrmann, J. Weichmann, U. Kusthardt, A. Schäfer, R. Hörlein, C. Hecht, C. Voss und R. Serrano, Angew. Chem., 95 (1983) 1019; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 22 (1983) 979; Angew. Chem. Suppl., (1983) 1543.
- 14 E. Lindner, H. Behrens und S. Birkle, J. Organomet. Chem., 15 (1968) 165.
- 15 T.S. Piper und G. Wilkinson, J. Inorg. Nuclear Chem., 3 (1956) 104.
- 16 R.B. King und F.G.A. Stone, Inorg. Synth., 7 (1963) 196.
- 17 O. Scheidsteger, G. Huttner, unveröffentlicht.