

VALENZTAUTOMERIE AN STIBINIDEN-KOMPLEXEN. SYNTHESE VON STIBAN UND DISTIBEN-KOMPLEXEN *

UTE WEBER, GOTTFRIED HUTTNER **, OLAF SCHEIDSTEGER und LASZLO ZSOLNAI

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

(Eingegangen den 27. Dezember 1984)

Summary

The reaction of RSbCl_2 with $\text{Na}_2\text{W}_2(\text{CO})_{10}$ gives the stibinidene intermediates $\text{RSb}[\text{W}(\text{CO})_5]_2$. These intermediates react with Lewis bases (B) to give the adducts $\text{BSb}(\text{R})[\text{W}(\text{CO})_5]_2$, with Lewis acids, such as $(\text{CO})_5\text{W}$, they give the trinuclear species $\text{RSb}[\text{W}(\text{CO})_5]_3$.

These results indicate a valence tautomerism $(\text{CO})_5\text{W}=\text{Sb}(\text{R})=\text{W}(\text{CO})_5 \rightleftharpoons (\text{CO})_5\text{W}-\overline{\text{Sb}}(\text{R})-\text{W}(\text{CO})_5$ with the species $(\text{CO})_5\text{W}=\text{Sb}(\text{R})=\text{W}(\text{CO})_5$ acting as a Lewis acid and the species $(\text{CO})_5\text{W}-\overline{\text{Sb}}(\text{R})-\text{W}(\text{CO})_5$ as a Lewis base.

The synthesis of stibinidene complexes is often accompanied by the formation of distibene complexes $[\text{RSb}=\text{SbR}][\text{W}(\text{CO})_5]_3$. This type of reaction is illustrated by four examples and discussed in terms of the above model of valence tautomerism. One example of the conversion of distibene complexes into derivatives of stibinidene complexes is given. The novel compounds are characterised by standard physico-chemical methods including X-ray structure analyses.

Zusammenfassung

Bei der Umsetzung von RSbCl_2 mit $\text{Na}_2\text{W}_2(\text{CO})_{10}$ entstehen Stibinidenkomplexe $\text{RSb}[\text{W}(\text{CO})_5]_2$ als Intermediate. Mit Lewisbasen (B) setzen sich diese Zwischenstufen zu den Addukten $\text{BSb}(\text{R})[\text{W}(\text{CO})_5]_2$ um. Mit Lewisäuren wie $(\text{CO})_5\text{W}$ reagieren sie zu den dreikernigen Komplexen $\text{RSb}[\text{W}(\text{CO})_5]_3$.

Diese Beobachtungen lassen auf eine Valenztautomerie im Sinne von $(\text{CO})_5\text{W}=\text{Sb}(\text{R})=\text{W}(\text{CO})_5 \rightleftharpoons (\text{CO})_5\text{W}-\overline{\text{Sb}}(\text{R})-\text{W}(\text{CO})_5$ schließen, in der das Tautomere $(\text{CO})_5\text{W}=\text{Sb}(\text{R})=\text{W}(\text{CO})_5$ als Lewisäure und das Tautomere $(\text{CO})_5\text{W}-\overline{\text{Sb}}(\text{R})-\text{W}(\text{CO})_5$ als Lewisbase wirkt.

Das bei der Bildung von Stibinidenkomplexen häufig begleitende Entstehen von

* Herrn Prof. Dr. Dr. mult. h.c. G. Wilke zum 60. Geburtstag gewidmet.

** Korrespondenz-Autor.

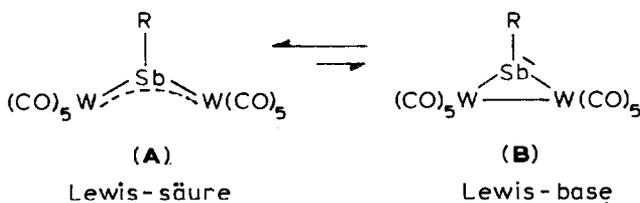
Distibinkomplexen $[\text{RSb}=\text{SbR}][\text{W}(\text{CO})_5]_3$ wird an vier Beispielen belegt und im Rahmen des oben genannten Modells der Valenztautomerie diskutiert. Für die Umwandlung von Distibinkomplexen in Derivate von Stibinidenkomplexen wird ein Beispiel vorgestellt. Die neuen Verbindungen sind mit allen gängigen physikalisch-chemischen Methoden und an zwei Beispielen durch Röntgenstrukturanalyse belegt.

Einleitung

Stibinidenkomplexe $\text{RSb}(\text{ML}_n)_2$ (R = einbindiger Rest, L_nM = 16-Elektronenkomplex-Fragment) sind bei geeigneter Kombination von R und ML_n als stabile Verbindungen mit trigonal planar koordiniertem Antimon zugänglich [1]. So reagiert $\text{Na}_2\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}$ mit $t\text{-BuSbCl}_2$ in THF zum Stibinidenkomplex $t\text{-BuSb}[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ [1]; $\text{Na}_2\text{W}_2(\text{CO})_{10}$ ergibt jedoch bei gleicher Reaktionsführung $t\text{-BuSb}[\text{W}(\text{CO})_5]_3$ (I). Das intermediäre Auftreten des Stibinidenkomplexes $t\text{-BuSb}[\text{W}(\text{CO})_5]_2$ kann jedoch auch für diese Reaktion durch Abfangreaktionen mit Lewis-Basen B zu $t\text{-BuSb}(\text{B})[\text{W}(\text{CO})_5]_2$ nachgewiesen werden [2]. Wir diskutieren hier ein Reaktionsmodell, das die Bildung von I verstehen lässt und zugleich Hinweise auf mögliche Bildungswege von Distibinkomplexen gibt, die bei solchen Reaktionen häufig als Produkte auftreten.

Ergebnisse und Diskussion

Kernpunkt des Modells ist die Annahme, dass Stibinidenkomplexe $\text{RSb}[\text{W}(\text{CO})_5]_2$ einer Valenztautomerie im Sinne von Schema 1 unterliegen:

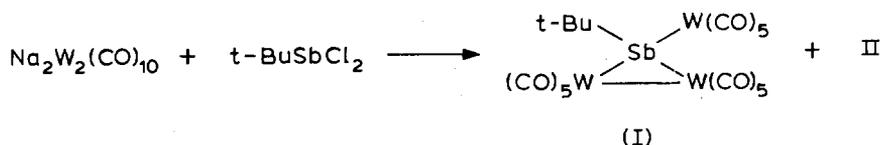


SCHEMA 1

In der Form **A**, die röntgenographisch für Stibinidenkomplexe belegt ist [1], wird das leere p -Orbital des sp^2 -hybridisierten, trigonal planar koordinierten Antimons durch Rückbindung aus gefüllten Metall- d -Orbitalen soweit abgesättigt, dass Verbindungen dieses Typs bei Normalbedingungen unter Inertgas stabil sein können. Die Verbindungen **A** wirken als Lewis-Säuren und bilden mit Basen B Addukte, in denen das Elektronendefizit am Antimon durch Wechselwirkung mit der Lewis-Base B ausgeglichen ist. Solche Basen-Addukte können auch dort erhalten werden, wo die Form **A** selbst nicht isoliert werden kann [2]. Beobachtungen bei Untersuchungen zur Chemie der Verbindungen **A** führen zu dem Schluss, dass auch die valenztautomere Form **B** die Reaktivität von **A** bestimmen kann. **B** steht mit **A** über eine Umverteilung von Elektronen im Gleichgewicht: In **B** bilden die beiden Wolfram-Zentren, die in **A** getrennt sind, eine Bindung aus. Für den Elektronenhaushalt der Spezies werden dadurch zwei Elektronen gewonnen, die nun als freies Elektronenpaar

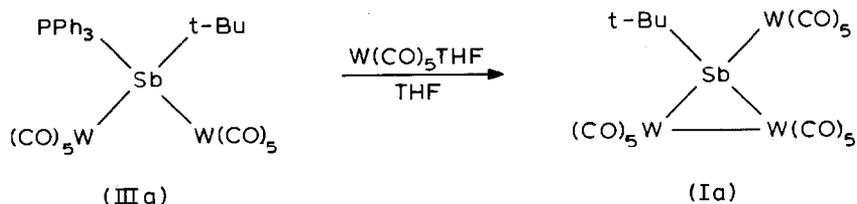
am Antimon des metallacyclischen Stibans [3] **B** vorliegen. Aus der Lewis-Säure **A** ist so die Lewis-Base **B** entstanden. Wenn auch die Form **B** im Gegensatz zu **A** nicht in Substanz isoliert werden konnte, so wird ihr Auftreten doch durch folgende Beobachtung wahrscheinlich gemacht.

Bei der Reaktion von $\text{Na}_2\text{W}_2(\text{CO})_{10}$ und $t\text{-BuSbCl}_2$ in THF erhält man I neben dem Distiben-Komplex II:



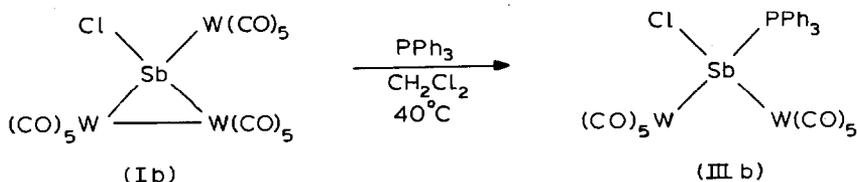
Die Zusammensetzung von I ist sowohl analytisch und spektroskopisch (s. Experimenteller Teil) als auch röntgenstrukturanalytisch (Fig. 1) [4] gesichert. I enthält ein idealisiert tetraedrisch koordiniertes Antimon und kann als $(\text{CO})_5\text{W}$ -Derivat des metallacyclischen Stibans $(\text{CO})_5\text{W}-\text{W}(\text{CO})_5-\text{Sb}(t\text{-Bu})$ aufgefasst werden. Der Abstand der beiden aneinander gebundenen Wolframotope beträgt 330.6 pm und ist um 8 pm länger als in $[\text{WCp}(\text{CO})_3]_2$ [5]. Die Sb-W-Abstände liegen mit Werten zwischen 280.5 und 285.4 pm im üblichen Bereich [2,6].

Die gleiche Verbindung Ia entsteht auch wenn das Basenaddukt des Stibinidenkomplexes $t\text{-BuSb}[\text{W}(\text{CO})_5]_2$, $\text{PPh}_3\text{Sb}(t\text{-Bu})[\text{W}(\text{CO})_5]_2$ (IIIa) mit $(\text{CO})_5\text{WTHF}$ umgesetzt wird:



Bei dieser Reaktion wird $(\text{CO})_5\text{WPPH}_3$ abgespalten. Der verbleibende Stibinidenkomplex $t\text{-BuSb}[\text{W}(\text{CO})_5]_2$ wird im Sinne des Schemas 1 in seiner Reaktivität umgepolt und addiert aus der Form **B** heraus die Lewisäure $(\text{CO})_5\text{W}$ zu Ia.

Auch die Umkehrung der Reaktionsfolge ist möglich. Der Komplex $\text{PPh}_3\text{Sb}(\text{Cl})[\text{W}(\text{CO})_5]_2$ (IIIb) der als PPh_3 -Addukt des in Substanz nicht isolierbaren Stibinidenkomplexes $\text{ClSb}[\text{W}(\text{CO})_5]_2$ bei der Enthalogenerierung von SbCl_3 mit $\text{Na}_2\text{W}_2(\text{CO})_{10}$ in Gegenwart von PPh_3 erhalten wird [2], entsteht auch bei der Umsetzung von Ib mit PPh_3 .



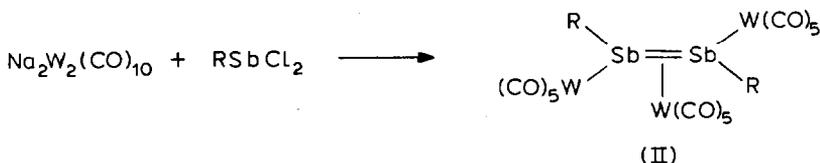
Die Reaktion kann über die Abspaltung von $(\text{CO})_5\text{WPPH}_3$ als einleitenden Schritt verstanden werden. Das verbleibende metallacyclische Stiban (Valenztautomer **B**,

Schema 1) geht in den Stibinidenkomplex (Valenztautomerer A, Schema 1) über, der als Basenaddukt IIIb stabilisiert wird.

Die hier beschriebenen Reaktionen sind sowohl gegenüber Substituenteneinflüssen wie auch gegenüber dem Lösungsmittel sehr empfindlich. So konnte das zuletzt beschriebene Reaktionsmuster, die Umwandlung von Stibankomplexen des Typs I in Stibinidenkomplexderivate vom Typ III nur am Beispiel der Umwandlung von Ib zu IIIb realisiert werden. Ebenso gelang die Umkehrung dieser Reaktion nur am oben geschilderten Fall der Überführung von IIIa zu Ia. Bei den vielen anderen Addukt-komplexen des Typs III [2] liess sich diese Reaktionsweise nicht realisieren. Auch gelang es in keinem anderen Fall die Umwandlung von III zu I durch $(\text{CO})_5\text{CrTHF}$ als Elektronenpaarakzeptor zu induzieren.

Einen starken Lösungsmiteleinfluss beobachtet man bei der Bildung von Ia aus $\text{Na}_2\text{W}_2(\text{CO})_{10}$ und $t\text{-BuSbCl}_2$. Die Verbindung Ia wird nur in THF als Lösungsmittel in präparativ handhabbarer Menge erhalten. Führt man die Reaktion von $\text{Na}_2\text{W}_2(\text{CO})_{10}$ und RSbCl_2 in CH_2Cl_2 durch, so erhält man als Hauptprodukte die Distibenkomplexe II. Wenn, wie vorgeschlagen, die isolierten Verbindungen als Abfangprodukte von valenztautomeren Formen der Komplexe $\text{RSb}[\text{W}(\text{CO})_5]_2$ anzusehen sind, ist sowohl der beobachtete Substituenteneinfluss wie auch der hier beschriebene Lösungsmiteleinfluss auf das Reaktionsergebnis verständlich, weil zum einem die Lage des Gleichgewichts sicher substituentenabhängig ist und zum andern das an sich instabile $\text{RSb}[\text{W}(\text{CO})_5]_2$ durch Donorlösungsmittel in Form von Addukten des Typs III so stabilisiert wird, dass es für Reaktionen im Sinne der Bildung von I ausreichend lange zur Verfügung steht.

Fehlt das Donorsolvens und ist auch ein lewissaures Komplexfragment, das zur Bildung von I führen könnte, nicht in ausreichender Konzentration vorhanden, so bilden sich Distibenkomplexe:



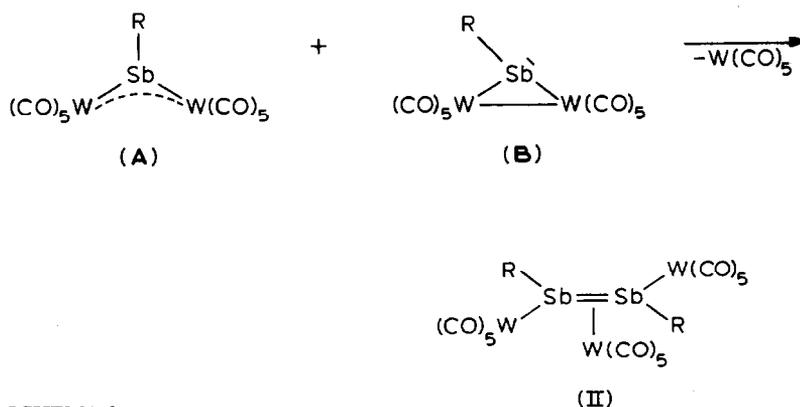
a: R = t-Bu; b: R = Me; c: R = Ph

Im Rahmen des hier diskutierten Modells ist deren Entstehen auf die Adduktbildung zwischen dem lewissauren Valenztautomer A und dem lewisbasischen Valenztautomer B (Schema 2) zu deuten.

Die in Schema 2 aufgestellte Hypothese ist ein spezieller Vorschlag unter mehreren möglichen Reaktionswegen, die für die Dimerisierung von Stibinideneinheiten zu Distibeneinheiten aufgestellt werden können. RSb ist ein carbenanaloger Sextett-Ligand und seine Stabilisierung zu einem Dimeren stellt daher eine Reaktionsweise dar, die man aus der wohlbekannteren Chemie der isoelektronischen R_2C - oder RN -Teilchen als wahrscheinlich ableiten würde.

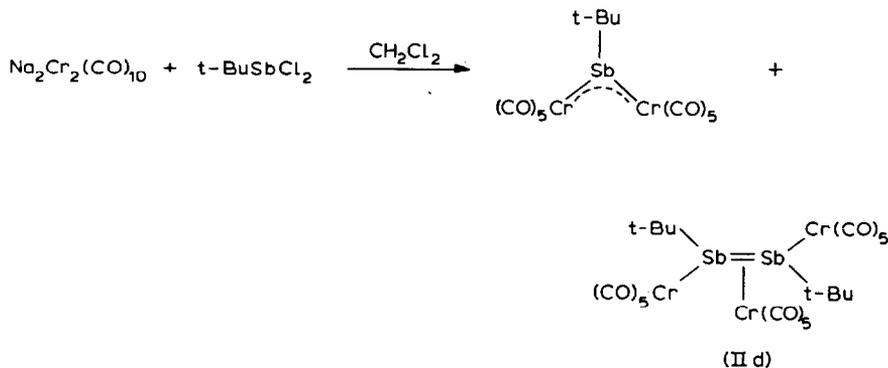
Der Nachweis dafür, dass $\text{RX}=\text{XR}$ -Komplexe aus RX -Komplexen entstehen können, gelang bisher nur für die Bildung von $[\text{PhP}=\text{PPh}][\text{Cr}(\text{CO})_5]_3$ aus $\text{PhP}[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ [7].

Alternativ kann man die Bildung von II bei der hier beschriebenen Reaktion auch über die intermediäre Bildung von Komplexen mit $\text{R}_2\text{Sb}_2\text{Cl}_2$ -Liganden zu erklären



SCHEMA 2

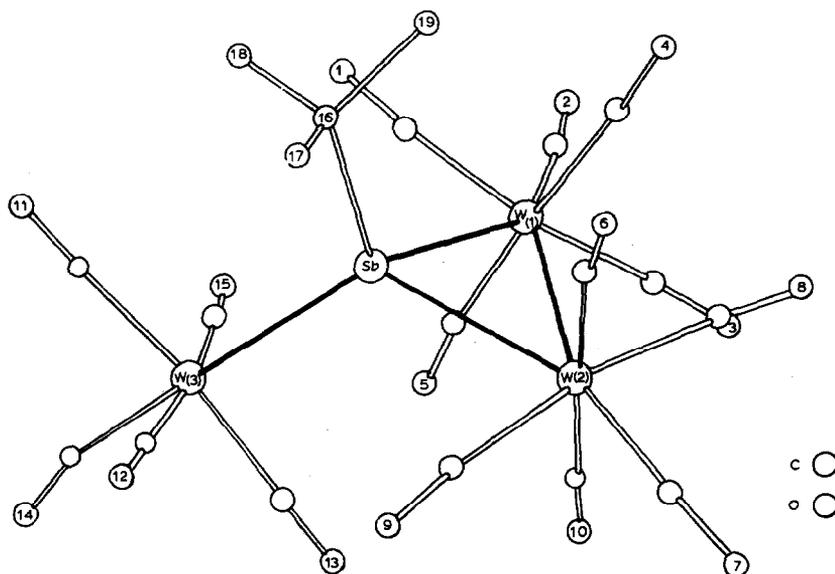
versuchen. Eine solche Verbindung entsteht z.B. neben dem Stibinidenkomplex $t\text{-BuSb}[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ [1] bei der Umsetzung von $t\text{-BuSbCl}_2$ mit $\text{Na}_2\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}$ in THF. Bemerkenswert ist jedoch, dass in THF als Lösungsmittel mit $\text{Na}_2\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}$ im Überschuss kein Distibankomplex gebildet wird. Die reduktive Enthalogenerung des Distibankomplexes $[\text{t-BuSb}(\text{Cl})]_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ [8] zum Distibankomplex II d erfolgt unter diesen Bedingungen nicht! Führt man die Reaktion dagegen in CH_2Cl_2 durch, so erhält man neben dem Stibinidenkomplex $t\text{-BuSb}[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ [1] den Distibankomplex II d.



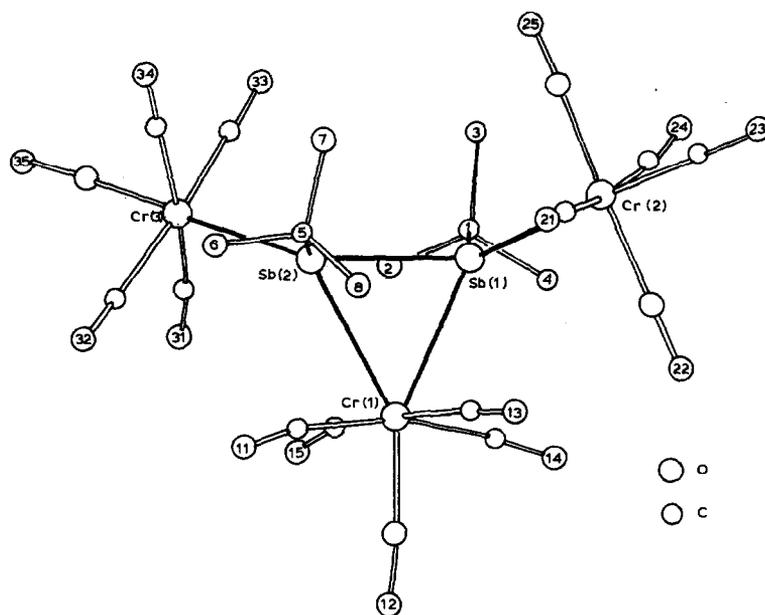
Zur Erklärung dieser Beobachtung kann man zwei Hypothesen aufstellen: Der Dihalogendistibankomplex $[\text{t-BuSb}(\text{Cl})]_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ wird auch in CH_2Cl_2 gebildet und dort aber an der Festkörperoberfläche von $\text{Na}_2\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}$ zu II d umgesetzt.

Die Reaktion verläuft nach dem für $(\text{CO})_5\text{W}$ -Komplexe vorgestellten Schema. Der Distibankomplex II d bildet sich deswegen in THF nicht, weil das THF-Addukt in der valenztautomeren Form A des Stibinidenkomplexes zu stabil ist. Experimentell beobachtet man tatsächlich, dass $t\text{-BuSb}[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2 \cdot \text{THF}$ erst im Vakuum bei 10^{-2} mbar bei 20°C zum solvatenfreien Stibinidenkomplex reagiert [1].

Die Identität der Verbindungen II wurde spektroskopisch und analytisch gesichert (s. Experimenteller Teil). Der Bau der Komplexe II war für die Wolframkomplexe bereits früher am Beispiel von $[\text{PhSb}=\text{SbPh}][\text{W}(\text{CO})_5]_3$ röntgenstrukturanalytisch belegt worden [6]. Die Röntgenstrukturanalyse der Verbindung II d (Fig. 1) [4] belegt



(Ia)



(II d)

Fig. 1. Ansicht der Verbindungen $t\text{-BuSb}[\text{W}(\text{CO})_5]_3$ (Ia) und $t\text{-BuSbSb-}t\text{-Bu}[\text{Cr}(\text{CO})_5]_3$ (II d).

ml THF gelöst, mit 0.36 g (1.44 mmol) $t\text{-BuSbCl}_2$ versetzt und 1 h bei 20°C gerührt. Das rote Reaktionsgemisch wird auf Kieselgur aufgezogen und filtriert. Mit $n\text{-Pentan/Toluen}$ (1/1) erhält man die Verbindung IIa, mit $\text{Toluen}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (10/1) eluiert man eine rote Zone, aus der man nach Umkristallisation aus CH_2Cl_2 bei -30°C die Verbindung Ia in Form von dunkelroten Kristallen erhält. Ausbeute 100 mg (6% bez. auf $t\text{-BuSbCl}_2$); Fp. 141°C (Zers.); Analyse Ia: Gef.: C, 20.16; H, 0.67.

$C_{19}H_9O_{15}SbW_3$ (1150.3), ber.: C, 19.84; H, 0.78%.

(2) Aus $PPh_3Sb(t-Bu)[W(CO)_5]_2$ und $W(CO)_5THF$. 110 mg (0.31 mmol) $W(CO)_6$ werden in 100 ml THF 3.5 h bestrahlt und mit 120 mg (0.11 mmol) $PPh_3Sb(t-Bu)[W(CO)_5]_2$ IIIa 1 h bei 20°C gerührt. Nach Aufarbeitung wie unter (1) erhält man Ia. Ausbeute 90 mg (71% bez. auf IIIa).

IR (in CH_2Cl_2): 2100w, 2058s, 1984s, 1932sb cm^{-1} . 1H -NMR: 1.72 ppm (Singulett, Aceton- d_6). UV (in CH_2Cl_2): ν_1 20 880 cm^{-1} , ϵ_1 6 400 $l\ mol^{-1}\ cm^{-1}$, ν_2 27 400 cm^{-1} , ϵ_2 9 200 $l\ mol^{-1}\ cm^{-1}$, ν_3 31 700 cm^{-1} , ϵ_3 14 600 $l\ mol^{-1}\ cm^{-1}$.

Umsetzung von $ClSb[W(CO)_5]_3$ mit PPh_3

200 mg (0.18 mmol) $ClSb[W(CO)_5]_3$ [8] und 94 mg (0.36 mmol) PPh_3 werden in 100 ml CH_2Cl_2 4 h zum Sieden erhitzt. Die rote Lösung wird auf Kieselgur aufgezogen und filtriert. Mit Toluol erhält man nicht umgesetztes $ClSb[W(CO)_5]_3$; mit Toluol/ CH_2Cl_2 (1/2) eluiert man eine orangefarbene Zone, die nach Umkristallisation aus CH_2Cl_2 bei -30°C $PPh_3Sb(Cl)[W(CO)_5]_2$ [2] ergibt. Ausbeute 70 mg (37% bez. auf $ClSb[W(CO)_5]_3$).

Darstellung der Verbindungen IIa–IIc

1 g (1.44 mmol) $Na_2W_2(CO)_{10}$ wird in 10 ml THF gelöst und mit 1.44 mmol $RSbCl_2$ 1 h bei 20°C gerührt. Das rote Reaktionsgemisch wird auf Kieselgur aufgezogen und filtriert. Mit n-Pentan/Toluol (1/1) eluiert man eine dunkelrote Zone, die nach Umkristallisation bei -30°C aus CH_2Cl_2 /n-Pentan rote Kristalle von IIa–IIc ergibt.

IIa: Ansatz 360 mg t-BuSbCl₂; Ausbeute 120 mg (13% bez. auf t-BuSbCl₂); Fp. 142°C (Zers.). Analyse: Gef.: C, 20.87; H, 1.15. $C_{23}H_{18}O_{15}Sb_2W_3$ (1329.4) ber.: C, 20.78; H, 1.35%.

IIb: Ansatz 300 mg MeSbCl₂; Ausbeute 90 mg (10% bez. auf MeSbCl₂); Fp. 140°C (Zers.); Analyse: Gef.: C, 16.41; H, 0.44. $C_{17}H_6O_{15}Sb_2W_3$ (1245.3) ber.: C, 16.40; H, 0.48%.

IIc: Ansatz 390 mg PhSbCl₂; Ausbeute 240 mg (24% bez. auf PhSbCl₂); Fp. 145°C (Zers.); Analyse: Gef.: C, 23.70; H, 0.69; W, 39.8. $C_{27}H_{10}O_{15}Sb_2W_3$ (1369.1) ber.: C, 23.69; H, 0.73; W, 40.3%.

Verbindung	IR (cm^{-1} , CH_2Cl_2)	UV (in CH_2Cl_2)	NMR (ppm, CD_2Cl_2)
		$\nu(cm^{-1})/\epsilon(l\ mol^{-1}\ cm^{-1})$	
IIa	2086m, 2065s	25 000/16 700	1.6(S)
	1977sb, 1945sb	34 000/31 600	
IIb	2090m, 2068s	25 600/16 500	1.79(S)
	1980sb, 1944sb	35 700/31 000	
IIc	2095m, 2070s	24 750/15 500	7.1–7.5(M)
	1992sb, 1952sb	33 560/32 000	

Darstellung der Verbindung IIId

1 g (2.33 mmol) $Na_2Cr_2(CO)_{10}$ wird in 20 ml CH_2Cl_2 unter Rühren mit 0.58 g (2.33 mmol) t-BuSbCl₂ versetzt und bei 20°C 2 h gerührt. Das grüne Reaktionsgemisch wird auf Kieselgur aufgezogen und filtriert. Mit n-Pentan erhält man wenig

Distibankomplex [8]; mit n-Pentan/Toluen (1/1) eluiert man eine rote Zone, aus der man nach Umkristallisation bei -30°C aus CH_2Cl_2 /n-Pentan rote Kristalle von IId erhält. Ausbeute 90 mg (8% bez. auf t-BuSbCl₂): Fp. 103°C (Zers.); Analyse: gef.: C, 29.39; H, 1.85. $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{Cr}_3\text{O}_{15}\text{Sb}_2$ (933.9) ber.: C, 29.55; H, 1.93%.

IR (in CH_2Cl_2): 2067m, 2049s, 1977sb, 1948sb cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$: 1.55 ppm (S, CD_2Cl_2). UV (in CH_2Cl_2): ν_1 24 900 cm^{-1} , ϵ_1 14 500 $\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$, ν_2 34 000 cm^{-1} , ϵ_2 29 400 $\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$.

Umsetzung von IIC mit PR_3

200 mg (0.15 mmol) $\text{PhSbSbPh}[\text{W}(\text{CO})_5]_3$ (IIC) und 0.2 mmol PR_3 (R = Ph, n-Bu) werden zusammen 4 h in 100 ml CH_2Cl_2 zum Sieden erhitzt. Das orangerote Reaktionsgemisch wird auf Kieselgur aufgezogen und filtriert. Nach einem hellgelben Vorlauf eluiert man mit Toluen/ CH_2Cl_2 (1/2) eine gelborange Zone, die nach Umkristallisation bei -30°C aus CH_2Cl_2 IIIc ergibt [2]. Ausbeute 70 mg (90% bez. auf 1 Sb in IIC).

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt/Main für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 U. Weber, L. Zsolnai und G. Huttner, J. Organomet. Chem., 260 (1984) 281.
- 2 U. Weber, B. Sigwarth, L. Zsolnai und G. Huttner, Chem. Ber., im Druck.
- 3 G. Huttner, G. Mohr, P. Friedrich und H.G. Schmid, J. Organomet. Chem., 160 (1978) 59; J. v. Seyerl, L. Wohlfarth und G. Huttner, Chem. Ber., 113 (1980) 2868.
- 4 Die Daten sind beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D 7514 Eggenstein-Leopoldshafen unter der Nummer CSD 51185 hinterlegt. Messbedingungen: Syntex P3-Diffraktometer, Mo- K_{α} , λ 71.069 pm, Graphitmonochromator, ω -scan, $\Delta\omega = 1^{\circ}$ $1.8 < \dot{\omega} < 29.3^{\circ} \text{ min}^{-1}$.
Verbindung Ia. Raumgruppe: $P2_1/c$, a 887.0(6), b 1835(2), c 1921(1) pm; β 120.82(5) $^{\circ}$; V 2685 $\times 10^6$ pm³, $Z = 4$, d_{ber} 2.85 g cm^{-3} , μ -Mo- K_{α} 146.3 cm^{-1} ; T 263 K, $R_1 = 0.0843$, $R_2 = 0.1029$; Abstände (pm) und Winkel (grad):

W(1)-Sb	281.7(4)	W(1)-Sb-W(2)	71.3(1)
W(2)-Sb	285.4(4)	W(1)-Sb-W(3)	121.2(1)
W(3)-Sb	280.5(5)	W(3)-Sb-C(16)	109(1)
Sb-C(16)	225(6)	W(1)-Sb-C(16)	115(1)
W(1)-W(2)	330.6(3)	W(2)-Sb-C(16)	112(1)
		W(2)-Sb-W(3)	122.7(1)

Verbindung IId. Raumgruppe $P\bar{1}$, a 1009.3(5), b 1147.7(6), c 1537(1) pm; α 107.9(5), β 95.4(5), γ 105.1(4) $^{\circ}$, V 1606 $\times 10^6$ pm³, $Z = 2$, d_{ber} 1.94 g cm^{-3} , μ -Mo- K_{α} 27.7 cm^{-1} ; T 238 K, $R_1 = 0.077$, $R_2 = 0.116$.

Abstände (pm) und Winkel (grad):

Sb-Sb	272.0(3)	Sb(2)-Sb(1)-Cr(2)	130.4(1)
Sb(1)-Cr(1)	287.0(4)	Sb(2)-Sb(1)-C(1)	105.8(5)
Sb(2)-Cr(1)	292.4(5)	Sb(1)-Sb(2)-Cr(3)	130.2(1)
Sb(1)-Cr(2)	268.7(3)	Sb(1)-Sb(2)-C(5)	109.6(6)
Sb(2)-Cr(3)	270.0(4)	Sb(1)-Cr(1)-Sb(2)	56.0(1)
Sb(1)-C(1)	225(2)		
Sb(2)-C(5)	226(3)		

- 5 R.D. Adams, D.M. Collins und F.A. Cotton, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 1086; C. Schmid und R. Boese, *Chem. Ber.*, 109 (1976) 2148.
- 6 G. Huttner, U. Weber, B. Sigwarth und O. Scheidsteiger, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 210; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 215. *Angew. Chem. Suppl.*, (1982) 411.
- 7 J. Borm, L. Zsolnai und G. Huttner, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 1018; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 977; *Angew. Chem. Suppl.*, (1983) 1477.
- 8 G. Huttner und U. Weber, *Z. Naturforsch.*, im Druck.
- 9 G. Huttner, H.G. Schmid, A. Frank und O. Orama, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 255; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 15 (1976) 234; P.S. Elmes, P. Leverett und B.O. West, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1971) 747; M. Jacob und E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, 153 (1978) 31; M.M. Olmstead und P.P. Power, *Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 1495.
- 10 E. Lindner, H. Behrens und S. Birkle, *J. Organomet. Chem.*, 15 (1968) 165.
- 11 H.J. Breunig und W. Kanig, *Chem. Ztg.*, 109 (1978) 263; K. Issleib und A. Balzuweit, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 418 (1975) 158; A.L. Rheingold, P. Choudhury und M.F. El-Shazly, *Syn. Reactiv. Inorg. Metal-Org. Chem.*, 8 (1978) 453.