

STIBINIDENKOMPLEXE: VERBINDUNGEN MIT TRIGONAL PLANAR KOORDINIERTEM ANTIMON

UTE WEBER, LASZLO ZSOLNAI und GOTTFRIED HUTTNER *

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

(Eingegangen den 9. August 1983)

Summary

Intensively coloured stibinidene complexes $(L_nM)_2SbR$ ($L_nM = (CO)_5Cr$; $R = {}^tBu, Cl, I, EtS$. $L_nM = C_5H_5(CO)_2Mn$; $R = Cl$. $L_nM = CH_3C_5H_4(CO)_2Mn$; $R = Br$) which contain trigonally planar coordinated $Sb(+1)$ with the stibandediyl ligand stabilized by $M \equiv Sb(R) \equiv M-\pi$ -bonding have been obtained. Their synthesis and properties as well as an X-ray structure determination of $[CH_3C_5H_4(CO)_2Mn]_2SbBr$ are described.

Zusammenfassung

Intensiv gefärbte Stibiniden-Komplexe $(L_nM)_2SbR$ ($L_nM = (CO)_5Cr$; $R = {}^tBu, Cl, I, EtS$. $L_nM = C_5H_5(CO)_2Mn$; $R = Cl$. $L_nM = CH_3C_5H_4(CO)_2Mn$; $R = Br$) mit trigonal planar koordiniertem $Sb(+1)$ wurden dargestellt. In ihnen ist der Stibandiyl-Ligand durch ein $M \equiv Sb(R) \equiv M-\pi$ -Bindungssystem stabilisiert. Synthese und Eigenschaften der neuen Verbindungen sowie die Röntgenstrukturanalyse von $[CH_3C_5H_4(CO)_2Mn]_2SbBr$ werden beschrieben.

Einleitung

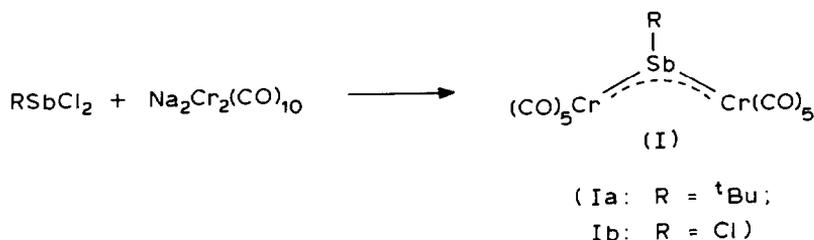
Stibinidenkomplexe, $(L_nM)_2SbR$, in denen ein nitrenhomologer Stibandiylrest, $R-\overline{Sb}$, zwei 16-Elektronenmetallkomplexfragmente L_nM verbrückt, sind die einzigen Verbindungen, in denen Sb in trigonal planarer Koordination vorliegt [1]. Die trigonal planare Koordination von Antimon(I), das mit drei Bindungspartnern sicher unterkoordiniert ist, macht solche Verbindungen, ebenso wie die ungewöhnlichen $Sb_{(p\pi)}-M_{(d\pi)}$ -Mehrfachbindungen, die zur Stabilisierung des Sexteteilchens $R-\overline{Sb}$ notwendig sind, zu sehr reaktiven und damit schwer zugänglichen

* Korrespondenz-Autor.

Molekülen. Sperrige und elektronisch geeignete Metallkomplexfragmente L_nM vermögen diese Bindungsform so zu stabilisieren, dass stabile kristalline Stibinidenkomplexe $(L_nM)_2SbR$ resultieren. Bislang wurde mit $[Cp(CO)_2Mn]_2SbPh$ ein Vertreter dieser Verbindungsklasse beschrieben [1], der durch reduktive Entthalogenierung von $Cp(CO)_2MnSb(Ph)I_2$ im Beisein von $Cp(CO)_2MnTHF$ erhalten worden war. Wir berichten hier über einige weitere Reaktionen, welche Stibinidenkomplexe $(L_nM)_2SbR$ durch reduktive Entthalogenierungsprozesse zugänglich machen.

Präparative Ergebnisse

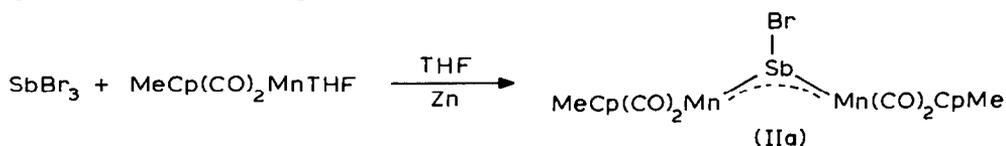
Ebenso wie Dihalogenarsane, $RAsX_2$ ($X = \text{Halogen}$), mit den Decacarbonyldimetallaten der VI. Nebengruppe unter Reduktion von $As(+3)$ zu $As(+1)$ zu Arsinidenkomplexen $[(CO)_5M]_2AsR$ reagieren [2], lassen sich auch $Sb(+3)$ -Halogenverbindungen $RSbX_2$ mit diesen Reagenzien in Stibinidenkomplexe $(L_nM)_2SbR$ überführen.



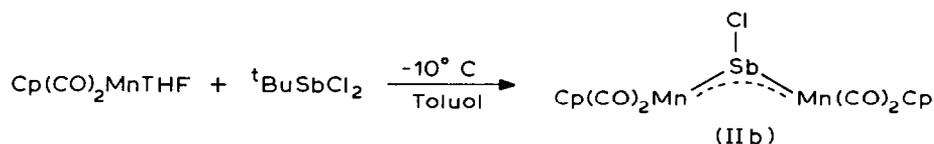
Die Reaktion ist bezüglich der Selektivität der Bildung von I sehr empfindlich. Nur mit $R = {}^tBu$ (Ia) oder $R = Cl$ (Ib) können Komplexe vom Typ I isoliert werden. Die intermediäre Bildung von Verbindungen des Typs I kann durch Abfangreaktionen [3] auch in solchen Fällen gesichert werden, wo als Endprodukt der Reaktion ohne Beisein eines Abfangreagens – wie etwa bei der Bildung von $Sb_2[W(CO)_5]_3$ aus $SbCl_3$ und $Na_2W_2(CO)_{10}$ [4] – ganz anders gebaute Komplexe isoliert werden. Ia ist im Reaktionssystem $Na_2Cr_2(CO)_{10}$ und tBuSbCl_2 nicht das einzige isolierbare Endprodukt. In THF als Lösungsmittel bildet sich neben Ia, das in THF-Lösung als orangefarbenes Addukt $[(CO)_5Cr]_2Sb({}^tBu)THF$ [3] vorliegt und erst beim Abziehen des Lösungsmittels bei $20^\circ C$ und 10^{-2} mbar in dunkelgrünes solvatfreies Ia übergeht, der Distibankomplex $[(CO)_5CrSb({}^tBu)Cl]_2$ [5]. In Methylenechlorid als Lösungsmittel entsteht zusätzlich der Komplex $[(CO)_5Cr]_3Sb_2{}^tBu_2$, der einen der Verbindung $[(CO)_5W]_3Sb_2Ph_2$ analogen Bau [4] mit einer sowohl end-on als auch side-on koordinierten ${}^tBuSb=Sb{}^tBu$ -Einheit besitzt. Die Reaktion ist also ausser von der Art der Reste R und dem Metall M auch stark vom verwendeten Lösungsmittel abhängig. Relativ glatt verläuft die Umsetzung von $Na_2Cr_2(CO)_{10}$ mit $SbCl_3$ in Methylenechlorid, die zu 50% zu Ib führt. Auch die an der Synthese von Arsinidenkomplexen erprobte reduktive Entthalogenierung mit $Cp(CO)_2MnTHF$ [6] lässt sich zur Darstellung von Stibinidenkomplexen einsetzen. Wieder beobachtet man jedoch, dass die Reaktion sowohl vom Rest R im Edukt $RSbCl_2$ als auch durch das Lösungsmittel sehr stark beeinflusst wird.

In THF als Solvens bilden sich aus $Cp(CO)_2MnTHF$ und $SbCl_3$ die mehrkernigen Verbindungen $\mu_3\text{-(SbCl)-[Cp(CO)}_2\text{Mn]-[Cp(CO)}_2\text{Mn-Mn-Cp(CO)}_2\text{]}$ und $[Cp(CO)_2Mn]_3\text{-}\mu\text{-SbCl}_2$ [7]. Auch der Zusatz von Zinkpulver zur Reaktions-

mischung führt nicht zum Stibinidenkomplex, während er die Ausbeuten am Sb(+1)-Komplex $\mu_3(\text{SbCl})\text{-}[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}]\text{-}[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn-Mn}]\text{-}[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}]_3\text{-}[\mu\text{-SbCl}_2]_2$, die formal Antimon (+2) enthält, erhöht. Überträgt man die Reaktion auf SbBr_3 als Edukt, so erhält man den violett gefärbten Stibinidenkomplex IIa.



Der Chlorstibinidenkomplex IIb ist dagegen auf dem Umweg über ${}^t\text{BuSbCl}_2$ als Edukt zugänglich. Während ${}^t\text{BuSbCl}_2$ mit $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnTHF}$ in THF-Lösung in Gegenwart von Zink zum 1,2-Di-*t*-butyl-1,2-Dichlor-Distibankomplex $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}]_2[{}^t\text{Bu}(\text{Cl})\text{Sb-Sb}(\text{Cl}){}^t\text{Bu}]$ führt [8], reagiert $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnTHF}$ in Toluol mit ${}^t\text{BuSbCl}_2$ zum Chlorstibinidenkomplex IIb.



Es wurde nicht untersucht, welche Umwandlung die bei der Reaktion formal abgespaltenen Reste *t*-Butyl und Chlor erfahren. Ihre Abspaltung als *t*-Butylchlorid wäre in der metallorganischen Chemie nicht ohne Beispiel [9].

Die Komplexe I und II sind tiefgefärbte kristalline Festkörper, die sich in *n*-Pentan mässig, gut dagegen in Methylenechlorid mit intensiver Farbe lösen. In Donorsolvenzien wie THF entstehen rotgelbe Lösungen, die den Addukten $[\text{L}_n\text{M}]_2\text{Sb}(\text{R})\text{THF}$ entsprechen. Bei Ia und IIa, IIb sind die Addukte labil genug, um beim Entfernen des Solvens im Vakuum (10^{-2} mbar) bei 20°C die intensiv gefärbten Stibinidenkomplexe Ia, IIa und IIb zurückzubilden. Für Ib ist die Adduktbildung unter diesen Bedingungen nicht reversibel, so dass aus THF-Lösungen von Ib der Komplex $[(\text{CO})_5\text{Cr}]_2\text{Sb}(\text{Cl})\text{THF}$ kristallin erhalten wird [3]. Ähnlich wie bei den Halogenarsinidenkomplexen [6] sollte auch bei Ib der Austausch des Chloridsubstituenten gegen weiche anionische Nucleophile möglich sein: Ib reagiert mit Natriumiodid in Methylenechlorid zum Iodstibinidenkomplex Ic; mit Ethylmercaptan setzt sich Ib zum EtS-substituierten Komplex Id um.

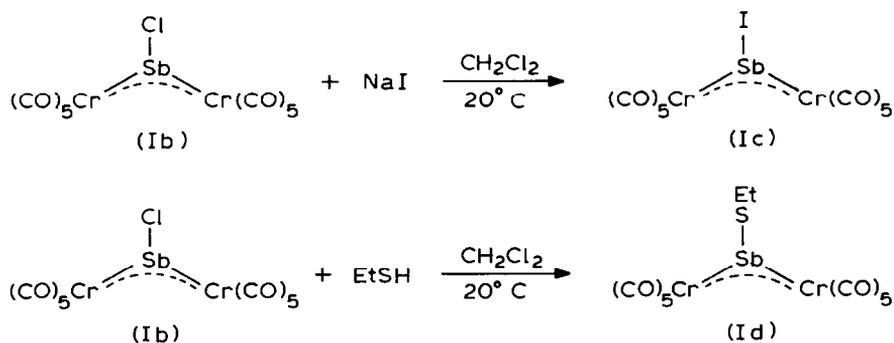


TABELLE 1
IR-, ELEKTRONEN- UND ¹H-NMR-SPEKTREN VON Ia-Id UND IIa, IIb

Verbindung	IR (ν(CO)-Streckschwingungen) ^a	Farbe	UV $\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)/ ϵ (l mol ⁻¹ cm ⁻¹) ^b	¹ H-NMR ^c (ppm)
¹ BuSb[Cr(CO) ₅] ₂	(Ia) 2076w, 2026m, 2003m, 1986s, 1977s, 1948m	grün	15720/14100 23920/3000	1.89 (S, 9H)
CISb[Cr(CO) ₅] ₂	(Ib) 2078w, 2051s, 2004m, 1986s, 1966s, 1945m	blaugrün	16450/10100 24750/3220	-
ISb[Cr(CO) ₅] ₂	(Ic) 2082w, 2043s, 1998m, 1990s, 1955m, 1945s	grün	16050/12430 22320/4230	
EtSSb[Cr(CO) ₅] ₂	(Id) 2073m, 2029m, 2006w, 1973s, 1948s, 1937s	blau	17150/10950 20880/3900	4.49-4.22 (Q, 2H) 2.18-1.97 (T, 3H)
BrSb[Mn(CO) ₂ CpMe] ₂	(IIa) 1991m, 1982m, 1947s, 1937s, 1906m	violett	17830/6510 27930/3230	4.52 (S, 2H), 4.19 (S, 2H), 1.48 (S, 3H) 4.27 (S, 5H)
CISb[Mn(CO) ₂ Cp] ₂	(IIb) 1996m, 1988m, 1953s, 1943s, 1912m	violett		

^a In n-Pentan; w = schwach, m = mittel, s = stark. ^b In CH₂Cl₂; da sich die Lösungen während der Messung zersetzen, stellt der angegebene ϵ -Wert eine untere Grenze dar. ^c In C₆D₆ (7.27 ppm).

Während die blauen Methylenchloridlösungen von Id die für das konjugierte Metall- $d\pi$ -Antimon- $p\pi$ -System typische tiefe Farbe zeigen, bildet Id einen nur rotbraun gefärbten Festkörper. Den für Stibiniden- wie für Arsiniden- und Phosphiniden-Komplexe charakteristischen Metallglanz der kristallinen Reinsubstanzen, welcher in Ursache und Erscheinung dem metallischen Oberflächenglanz von Farbstoffen entspricht, zeigt der Festkörper Id nicht. Auch beobachtet man für Id, dass sich seine Methylenchloridlösungen beim Abkühlen nach hellrot entfärben, um beim Wiedererwärmen auf Raumtemperatur die Farbintensität der Ausgangslösung wieder zu erreichen. Diese Beobachtungen sprechen für die Bildung von Addukten, in welchen das Elektronendefizit am Antimon nicht mehr durch Rückbindung von den Metallen unter Ausbildung des farbgebenden 3-Zentren- 4π -Systems aufgefüllt wird [6,10], sondern durch den Lewis-basischen RS -Substituenten eines Nachbarmoleküls ausgeglichen wird. In der Festkörperstruktur des Bismuth-Analogen von Iib wurden solche Brückenbindungsbeziehungen auch strukturanalytisch charakterisiert [11]. Schliesslich deuten sich auch in der Festkörperstruktur von Iia sekundäre Wechselwirkungen des trigonal planar koordinierten Antimons mit Nachbarmolekülen an (s. unten), ohne dass allerdings dadurch der für das chromophore π -System $Mn \equiv Sb \equiv Mn$ charakteristische metallische Oberflächenglanz aufgehoben würde. Da von Id keine geeigneten Einkristalle erhalten werden konnten, konnte die Frage nach der im Festkörper vorliegenden Koordinationsform strukturanalytisch nicht beantwortet werden. Auch der Versuch, durch chemische Modifikation von Id die Bildung von Assoziaten zu blockieren, schlug fehl: tBuS -Gruppen, welche sperrig genug sein sollten, um als Substituenten am Antimon die Adduktbildung zu verhindern, liessen sich durch eine der Bildung von Id analoge Umsetzung von $ClSb[Cr(CO)_5]_2$ mit tBuSH nicht einführen.

Spektroskopische Ergebnisse

Das auffälligste Merkmal von Stibinidenkomplexen ist eine ausserordentlich intensive Färbung, die sie in eine Reihe mit den elementhomologen Phosphiniden- $((L_nM)_2PR$ [12]), Arsiniden- $((L_nM)_2AsR$ [2,6,10]) und Bismuthiniden- $((L_nM)_2BiR$ [11]) Komplexen stellt. Alle diese Komplexe enthalten trigonal planar koordinierte Hauptgruppenelemente. Die Bindung des Sextettliganden $R-\bar{X}$ ($X = P, As, Sb, Bi$) lässt sich im Modell eines 3-Zentren- 4π -Systems beschreiben, in welchem das leere p -Orbital des sp^2 -hybridisierten Atoms X mit gefüllten d -Orbitalen der 16-Elektronenfragmente L_nM in Wechselwirkung tritt [10,13]. Die intensive Farbe solcher Komplexe entspricht in diesem Bild erlaubten Elektronenübergängen innerhalb des 3-Zentren- 4π -Systems. Die stets beobachtete grosse Farbintensität kann mit dem charge-transfer-Charakter dieser Übergänge korreliert werden [6]. Die Verbindungen Ia-Id und Iia und Iib zeigen übereinstimmend eine gut abgesetzte Bande im sichtbaren Bereich (Tab. 1), die abhängig vom Metallkomplexfragment L_nM und dem antimonständigen Rest R zwischen $15000-18000\text{ cm}^{-1}$ auftritt. Die Extinktionskoeffizienten liegen dabei für die Chromkomplexe oberhalb $10000\text{ l mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$; für die Mangankomplexe sind sie etwas kleiner. Eine zweite Bande jeweils geringerer Intensität wird ebenso übereinstimmend bei allen Verbindungen I und II an der Grenze zwischen ultraviolettem und sichtbarem Bereich beobachtet (Tab. 1). Das Erscheinungsbild der Spektren deckt sich mit dem, das für Arsinidenkomplexe eingehend beschrieben wurde [6].

Im IR-Spektrum (Tab. 1) zeigen die Komplexe I und II in Analogie zu ihren Gruppenhomologen $X = P$ [12] und $X = As$ [6,10] eine höhere Anzahl von $\nu(\text{CO})$ -Banden als sie bei ungehinderter Rotation der L_nM -Fragmente um die $M-X$ -Bindungsachse für $(L_nM)_2XR$ zu erwarten wäre. Wie bei den Gruppenhomologen liegen daher auch bei I und II in Lösung nebeneinander verschiedene rotamere Formen vor. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Tab. 1) von Ia, Id und II weisen keine Besonderheiten auf. Insbesondere zeigen die Spektren von II, dass auf der $^1\text{H-NMR}$ -Zeitskala die L_nM -Fragmente quasi ungehindert um die $Sb-M$ -Achsen rotieren.

TABELLE 2

LAGEPARAMETER UND GEOMETRISCHE DATEN VON IIa

Atom-Parameter ^a			
Atom	x/a	y/b	z/c
Sb	0.4389(1)	0.3008(2)	0.3221(1)
Br	0.5632(2)	0.4736(4)	0.2785(1)
Mn(1)	0.5898(3)	0.1846(5)	0.4271(2)
Mn(2)	0.2084(3)	0.3340(5)	0.2507(2)
C(11)	0.546(2)	-0.058(4)	0.402(1)
O(11)	0.526(2)	-0.210(3)	0.390(1)
C(12)	0.463(3)	0.197(4)	0.443(1)
O(12)	0.384(2)	0.201(3)	0.455(1)
C(13)	0.784(2)	0.225(4)	0.446(1)
C(14)	0.730(2)	0.405(4)	0.451(1)
C(15)	0.707(3)	0.385(4)	0.501(1)
C(16)	0.743(3)	0.199(4)	0.525(1)
C(17)	0.790(2)	0.104(3)	0.491(1)
C(18)	0.851(3)	-0.087(4)	0.507(1)
C(21)	0.193(3)	0.428(4)	0.315(1)
O(21)	0.181(2)	0.495(4)	0.352(1)
C(22)	0.186(2)	0.098(4)	0.270(1)
O(22)	0.171(2)	-0.052(3)	0.280(1)
C(23)	0.209(2)	0.387(4)	0.167(1)
C(24)	0.197(3)	0.559(4)	0.191(1)
C(25)	0.078(2)	0.551(4)	0.191(1)
C(26)	0.021(2)	0.378(4)	0.165(1)
C(27)	0.098(2)	0.278(3)	0.149(1)
C(28)	0.067(3)	0.079(4)	0.117(1)

Abstände (pm) und Winkel (Grad)^{a,b}

Sb-Br	261.3(4)	Mn(1)-Sb-Mn(2)	138.6(2)
Sb-Mn(1)	240.7(3)	Br-Sb-Mn(1)	110.2(1)
Sb-Mn(2)	240.2(4)	Br-Sb-Mn(2)	110.8(1)
Mn(1)-C _{CO}	179(4), 182(3)	Br'-Sb-Br	77.8(1)
Mn(2)-C _{CO}	181(3), 185(4)	Br'-Sb-Mn(1)	105.5(1)
Mn(1)-C _{Cp}	214-217	Br'-Sb-Mn(2)	88.7(1)
Mn(2)-C _{Cp}	212-218	Br-Sb-Mn(1)-Cp(1)	22.6
Sb-Br'	261.3(4)	Br-Sb-Mn(2)-Cp(2)	8.3

^a In Klammern: Standardabweichungen in Einheiten der letzten jeweils angegebenen Dezimalstelle. ^b Br' bezeichnet den Bromsubstituenten des Nachbarmoleküls in der Position 1-x, -1/2+y, 1/2-z. Cp(i) entspricht dem Schwerpunkt des Cyclopentadienylrings am Mn(i).

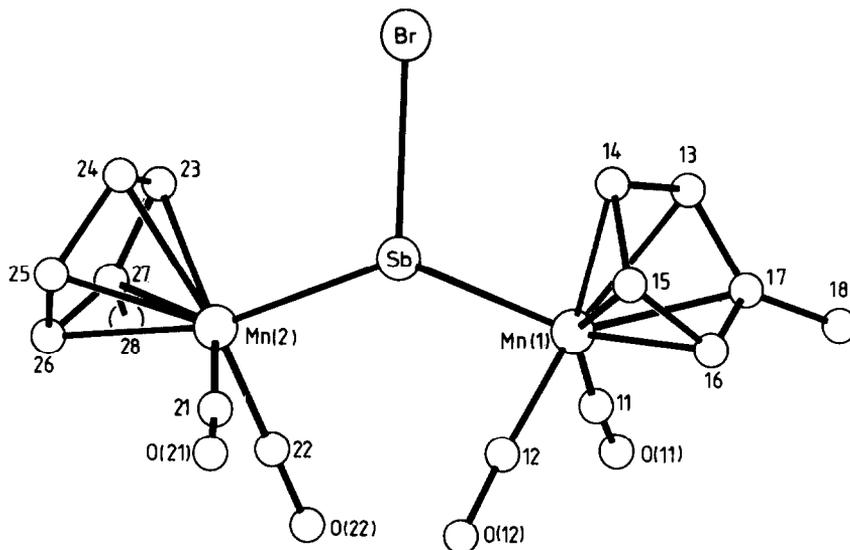


Fig. 1. Molekülstruktur von $[\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{SbBr}$.

Der Bau von IIa wurde in einer Einkristallröntgenuntersuchung analysiert.

Kristallographische Daten: $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{BrMn}_2\text{O}_4\text{Sb}$, Molmasse 581.54, a 1223.5(7), b 714.4(3), c 2510(2) pm, β 122.64(4)°, Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 4$, $V = 1847 \times 10^6$ pm³, 1983 unabhängige Reflexe ($I > 2\sigma(I)$), $R_1 = 0.051$.

Die Beugungsdaten wurden auf einem Syntex-P3-Diffraktometer erhalten. Mo- K_{α} , λ 71.069 pm, Graphitmonochromator, ω -scan, $\Delta\omega = 1^\circ$, $1.8 \leq \dot{\omega} \leq 29.3^\circ \text{ min}^{-1}$, T 245 K. Die Lösung der Struktur (direkte Methoden) und ihre Verfeinerung erfolgten mit dem Programmsystem SHELXTL [14].

Tab. 2 enthält die Lageparameter sowie einige wichtige Abstände. Fig. 1 zeigt die Struktur von $[\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{SbBr}$.

IIa zeigt auch im Festkörper die für Stibinidenkomplexe erwartete und am Beispiel von $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{SbPh}$ bestätigte trigonal planare Umgebung des Antimonzentrums. Die maximale Abweichung einzelner Atome von der durch die Zentren Mn(1), Mn(2), Sb und Br gelegten besten Ebene beträgt 7 pm. Die Sb–Mn–Abstände in IIa sind mit 240.5(4) pm (Mittelwert) deutlich kürzer als die entsprechenden Abstände in dem einzigen bis jetzt strukturanalytisch bestimmten Stibinidenkomplex $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{SbPh}$ (245.7 pm) [1]. Die beobachtete Abstandsverkürzung dürfte, ähnlich wie der analoge Effekt beim Verbindungspaar $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{AsCl}$ und $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{AsPh}$ [6] auf den induktiven Effekt des Halogensubstituenten zurückzuführen sein. Nur in der formal Sb(+2) enthaltenen Verbindung $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}]_3-\mu[\text{SbCl}_2]_2$ wurden bisher ähnlich kurze Antimon–Mangan–Abstände beobachtet [7]. Die im Kristall beobachtete Rotationsstellung der $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}$ -Einheiten relativ zur Koordinationsebene des Antimons entspricht einer Anordnung, bei der dasjenige Molekülorbital des $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}$ -Restes, welches den stärksten π -Donorcharakter aufweist [15], annähernd parallel zum leeren Akzeptor- p -Orbital des sp^2 -hybridisierten Antimonzentrums orientiert ist. Die Torsionswinkel Cp–Mn–Sb–Br (Cp = Mittelpunkt der jeweiligen Cyclopentadienylringe) betragen 22.6° für Mn(1) und 8.3° für Mn(2); die idealisierten

Symmetrieebenen der $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}$ -Einheiten liegen also annähernd parallel zur Koordinationsebene des Antimons und dementsprechend sind Antimon-Akzeptor und Mangan-Donor-Orbital ebenso nahezu parallel orientiert. Eine analoge Vorzugsorientierung der $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}$ -Reste relativ zur Koordinationsebene des Stibiniden-Antimon-Atoms findet man im übrigen auch für den Phenylstibinidenkomplex $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{SbPh}$ [1]: Die entsprechenden Torsionswinkel $\text{Cp-Mn-Sb-C}_{\text{Ph}}$ betragen hier 168 bzw. 169°. Wieder liegen die Symmetrieebenen der $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}$ -Reste fast parallel zur Koordinationsebene des Antimons. Von den drei idealisiert spiegelsymmetrischen rotameren Formen, welche sich für ein System $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{XR}$ aus der Forderung nach maximaler Überlappung zwischen Mn-Donor- und X-Akzeptor-Orbital ableiten lassen, haben zwei C_{2v} -Symmetrie, eine nur C_s -Symmetrie. Von den beiden C_{2v} -symmetrischen Anordnungen wurde bisher nur die sterisch weniger belastete Form entsprechend der Struktur von IIa gefunden. Selbst diese Form tritt in Festkörpern eher für $\text{X} = \text{Sb}$ auf (vgl. IIa sowie $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{SbPh}$ [1]), während für $\text{X} = \text{As}$ bei vergleichsweise kürzeren As-Mn-Abständen bisher meist Anordnungen gefunden wurden, die bei einer transoiden Stellung der Cyclopentadienylreste annähernd C_s -Symmetrie haben. Torsionswinkel Cp-Mn-As-R von 5.8 und -179.9° für $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{AsPh}$ [6] oder 2.6 und -160° für $[(\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn})_2\text{As}]_2\text{O}$ [2] zeigen, dass auch in diesem Fall die $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}$ -Gruppen in einer Rotationsstellung einrasten, welche der optimalen π -Wechselwirkung im 3-Zentren-4 π -System [6,10,12] $\text{Mn} \equiv \text{X} \equiv \text{Mn}$ entsprechen. Dass die Aktivierungsbarrieren für die Umwandlung der verschiedenen Rotationsisomeren ineinander jeweils klein sind, zeigen die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der zweikernigen Komplexe $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{XR}$ [6,10,12], in denen stets nur ein zeitlich gemitteltes Cp-Signal gefunden wird. Zugleich beweisen aber in allen Fällen [2,6,10,12] die IR-Spektren auf Grund der wesentlich kürzeren Zeitskala des IR-Experiments, dass verschiedene Rotamere nebeneinander vorliegen.

In Stibinidenkomplexen macht sowohl die Unterkoordination des Antimons mit nur drei in einer Koordinationsebene gebundenen Liganden als auch seine Bindung in einem 3-Zentren-4 π -System das Antimon zu einem elektrophilen Zentrum, das mit Lewis-Basen [L, wie die Arsenzentren in Arsinidenkomplexen [10], zu stabilen Addukten mit vierfach koordiniertem Antimon reagiert [3]. In der Festkörperstruktur von IIa deutet sich eine zusätzliche lockere Wechselwirkung des Antimons mit dem Bromsubstituenten eines Nachbarkomplexes an. Der entsprechende Abstand $\text{Br}' \cdots \text{Sb}$ ist mit 343.1 pm deutlich kürzer als ein Van-der-Waals-Abstand. Anders als in $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{BiCl}$ [11], das im Festkörper Dimere mit nicht sehr stark unsymmetrischen Bi-Cl-Bi-Brückenbindungen ausbildet, ist der $\text{Sb} \cdots \text{Br}'$ -Kontaktabstand (343.1 pm) in IIa sehr viel länger als der Sb-Br -Bindungsabstand (261.4 pm). Auch werden keine Dimeren ausgebildet; die lockeren $\text{Sb} \cdots \text{Br}'$ -Wechselwirkungen verknüpfen die Moleküle von IIa in Ketten. In Einklang mit der nur sehr lockeren Wechselwirkung ist die Struktureinheit $\text{Mn} \equiv \text{Sb}(\text{Br}) \equiv \text{Mn}$ praktisch eben (s. oben). Die sehr kleinen Abweichungen von einer ideal ebenen Anordnung deuten mit Werten von +2.57 pm für Mn(1) und Mn(2), +1.67 pm für Br und -6.81 pm für Sb auf eine geringfügige Auslenkung des Antimons in Richtung auf das Atom Br' des Nachbarmoleküls hin (Br' liegt -335 pm unter der idealisierten Koordinationsebene des Antimons). Die im Festkörper von IIa gefundene lockere Wechselwirkung zwischen dem als Nucleophil wirkenden Bromsubstituenten eines Moleküls und dem koordinativ ungesättigten Antimonzentrum eines

anderen Moleküls kann als Momentaufnahme eines Stadiums der Addition eines Nucleophils an ein trigonal planar koordiniertes, koordinativ ungesättigtes Antimonzentrum angesehen werden [16]. Einen Endpunkt auf dieser Trajektorie stellen die Strukturen der stabilen Addukte $[L_nM]_2Sb(R)B$ ($B =$ Lewisbase) dar [3], während die $Br' \cdots Sb$ -Wechselwirkung in IIa den Beginn dieses Reaktionspfades markiert. Aus dem Festkörperbau von IIa kann daher entnommen werden, dass sich das Nucleophil auf einem Reaktionsweg nähert (s. Winkelwerte in Tab. 2), der die idealisierte Spiegelebene senkrecht zur Koordinationsebene des Antimons in IIa in die idealisierte Spiegelebene $B-Sb-R$ der Addukte überführt.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter N_2 als Schutzgas mit frisch destillierten und absolutierten Reagenzien durchgeführt. Das zur Filtration benützte Kieselgur (Riedel de Häen) wurde im 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. Ausgangssubstanzen: $Na_2Cr_2(CO)_{10}$ [17], tBuSbCl_2 [18].

Darstellung der Verbindung Ia

1 g (2.3 mmol) $Na_2Cr_2(CO)_{10}$ und 0.58 g (2.3 mmol) tBuSbCl_2 werden 3 h bei $20^\circ C$ in THF gerührt. Man zieht auf Kieselgur auf und filtriert. Mit n-Pentan erhält man eine orange Zone, den Distibankomplex; mit Toluol/ CH_2Cl_2 1/3 eluiert man eine dunkelgrüne Zone, aus der man nach Umkristallisation aus CH_2Cl_2 den Komplex Ia als metallisch glänzendes mikrokristallines Pulver erhält. Ausbeute: 390 mg (30% bez. auf tBuSbCl_2); FP: $115^\circ C$ (Zers.); Gef.: C, 29.49; H, 1.65; $C_{14}H_9Cr_2O_{10}Sb$ (562.96) ber.: C, 29.84; H, 1.60%.

Darstellung der Verbindung Ib

1 g (2.3 mmol) $Na_2Cr_2(CO)_{10}$ und 0.53 g (2.3 mmol) $SbCl_3$ werden in CH_2Cl_2 2 h bei $20^\circ C$ gerührt. Das grüne Reaktionsprodukt wird auf Kieselgur aufgezogen und filtriert. Nach einem orangen Vorlauf eluiert man mit Toluol/ CH_2Cl_2 1/3 eine blaugrün gefärbte Zone, die nach Umkristallisation aus CH_2Cl_2 Ib in Form eines metallisch glänzenden bronzefarbenen mikrokristallinen Pulvers ergibt. Ausbeute: 620 mg (50% bez. auf $SbCl_3$); FP: $93^\circ C$ (Zers.); Gef.: C, 20.99; H, 0.29; $C_{10}ClCr_2O_{10}Sb$ (541.30) ber.: C, 21.07; H, 0.32% (Molekül mit einem Mol CH_2Cl_2).

Darstellung der Verbindung Ic

0.2 g (0.369 mmol) $ClSb[Cr(CO)_5]_2$ werden in CH_2Cl_2 gelöst und mit 56 mg (0.37 mmol) NaI versetzt. Es ergibt sich eine Farbänderung von blaugrün nach grün. Zur Vervollständigung der Reaktion wird 1 h gerührt, dann auf Kieselgur aufgezogen und filtriert. Mit Toluol/ CH_2Cl_2 1/2 eluiert man eine grüne Zone. Nach Umkristallisation aus CH_2Cl_2 erhält man Ic in Form eines mikrokristallinen metallisch glänzenden bronzefarbenen Pulvers. Ausbeute: 190 mg (80% bez. auf $ClSb[Cr(CO)_5]_2$); FP: $132^\circ C$ (Zers.); Gef.: C, 18.64; $C_{10}Cr_2IO_{10}Sb$ (632.75) ber.: C, 18.96%.

Darstellung der Verbindung Id

0.2 g (0.369 mmol) $ClSb[Cr(CO)_5]_2$ werden in CH_2Cl_2 gelöst und mit 0.04 ml (0.5 mmol) EtSH versetzt. Es erfolgt ein sofortiger Farbumschlag von blaugrün nach

rot-schwarz. Zur Vervollständigung der Reaktion lässt man noch 30 min rühren, zieht auf Kieselgur auf und filtriert. Mit CH_2Cl_2 eluiert man eine blaue Zone. Nach Umkristallisation aus CH_2Cl_2 erhält man Id als rotbraunes Pulver. Ausbeute: 130 mg (60% bez. auf $\text{ClSb}[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$); FP: 128°C (Zers.); Gef.: C, 25.48; H, 1.01; $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{Cr}_2\text{O}_{10}\text{SSb}$ (566.97) ber.: C, 25.40; H, 0.88%.

Darstellung der Verbindung IIa

5 g (22.83 mmol) $\text{MeCp}(\text{CO})_3\text{Mn}$ werden in 400 ml THF 3.5 h bestrahlt. Die entstandene Lösung von $\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{MnTHF}$ wird mit 4.14 g (11.53 mmol) SbBr_3 und 2 g Zinkpulver versetzt. Man lässt 48 h bei 20°C rühren. Die Lösung wird filtriert, das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand in CH_2Cl_2 gelöst und auf Kieselgur aufgezogen und filtriert. Mit Pentan/ CH_2Cl_2 1/1 eluiert man eine violette Zone von IIa. Nach Umkristallisation aus CH_2Cl_2 /n-Pentan erhält man IIa in Form metallisch glänzender dunkler Kristalle. Ausbeute: 1.49 g (21% bez. auf SbBr_3); FP: 140°C (Zers.); Gef.: C, 33.28; H, 2.35; Mn, 18.61; $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{BrMn}_2\text{O}_4\text{Sb}$ (581.54) ber.: C, 33.01; H, 2.40; Mn, 18.92%.

Darstellung der Verbindung IIb

3 g (14.4 mmol) $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mn}$ werden in 400 ml THF 3 h bestrahlt. Die entstandene Lösung von $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnTHF}$ wird abgezogen; das trockene Pulver wird in wenig Toluol aufgenommen und bei -10°C mit 2.55 g (10.2 mmol) $^t\text{BuSbCl}_2$ umgesetzt. Die Farbe schlägt dabei von rot nach violett um. Man zieht sofort bei -10°C auf Kieselgur auf und filtriert bei Raumtemperatur. Es lässt sich eine violette Zone mit Pentan/ CH_2Cl_2 2/1 eluieren, die nach Umkristallisation aus CH_2Cl_2 /n-Pentan IIb als metallisch glänzendes mikrokristallines schwarzes Pulver ergibt. Ausbeute: 0.9 g (18% bez. auf $^t\text{BuSbCl}_2$); FP: 130°C (Zers.); Gef.: C, 32.95; H, 1.77; Mn, 21.39; $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{ClMn}_2\text{O}_4\text{Sb}$ (509.31) ber.: C, 32.97; H, 1.96; Mn, 21.60%.

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 R. Naserke danken wir für die Durchführung der Mikroanalysen.

Literatur

- 1 J.v. Seyerl und G. Huttner, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 911; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 17 (1978) 843.
- 2 B. Sigwarth, L. Zsolnai, O. Scheidsteger und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.*, 235 (1982) 43.
- 3 G. Huttner, B. Sigwarth, U. Weber und L. Zsolnai, *Chem. Ber.*, in Vorbereitung.
- 4 G. Huttner, U. Weber, B. Sigwarth und O. Scheidsteger, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 210; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 215; *Angew. Chem. Suppl.*, (1982) 411.
- 5 U. Weber und G. Huttner, unveröffentlicht.
- 6 J.v. Seyerl, U. Moering, A. Wagner, A. Frank und G. Huttner, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 912; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 17 (1978) 844. J.v. Seyerl, B. Sigwarth, H.-G. Schmid, G. Mohr, A. Frank, M. Marsili und G. Huttner, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 1392.
- 7 J.v. Seyerl, L. Wohlfahrt und G. Huttner, *Chem. Ber.*, 113 (1980) 2668.
- 8 U. Weber und G. Huttner, unveröffentlicht.
- 9 A. Winter, L. Zsolnai und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.*, 234 (1982) 337.

- 10 G. Huttner und H.-G. Schmid, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 454; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 14 (1975) 433. 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 und G. Huttner, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 727. J. v. Seyerl, B. Sigwarth, L. Zsolnai und G. Huttner, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 2035.
- 11 J.v. Seyerl und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.*, 193 (1980) 207.
- 12 G. Huttner, H.-D. Müller, A. Frank und H. Lorenz, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 714; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 14 (1975) 705.
- 13 N.M. Kostić und R.F. Fenske, *J. Organomet. Chem.*, 233 (1982) 337.
- 14 Prof. Dr. G. Sheldrick, Universität Göttingen, Revision 3, July 1981.
- 15 B.E.R. Schilling, R. Hoffmann und D.L. Lichtenberger, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 585.
- 16 H.B. Bürgi, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 461; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 14 (1975) 460. H.B. Bürgi und J.D. Dunitz, *Acc. Chem. Res.*, 16 (1983) 153. K.B. Dillon, A.W.G. Platt, A. Schmidpeter, F. Zwaschka und W.S. Sheldrick, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 488 (1982) 7.
- 17 E. Lindner, H. Behrens und S. Birkle, *J. Organomet. Chem.*, 15 (1968) 165.
- 18 H.J. Breuning und W. Kanig, *Chem. Ztg.*, 109 (1978) 263.